

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO

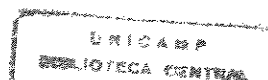
Autora: Luciana Lintomen

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dezembro de 1999



098700022

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	L658a
V.	Ex.
TOMBO BC/	40201
PROC.	278/02
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/05/00
N.º CPD	

CM-00130692-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L658a Lintomen, Luciana

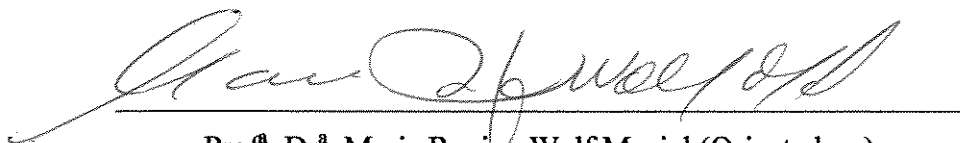
Avaliação do processo de extração líquido-líquido para recuperação e purificação do ácido cítrico / Luciana Lintomen.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Antonio José de Almeida Meirelles.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

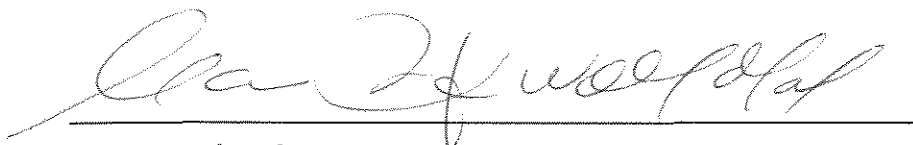
1. Extração por solvente. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Termodinâmica. 4. Ácido cítrico. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Meirelles, Antonio José de Almeida. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Luciana Lintomen e aprovada em 9 de Dezembro de 1999 pela Comissão Julgadora em 9 de dezembro de 1999:

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is cursive and appears to read 'Maria Regina Wolf Maciel'.

Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)

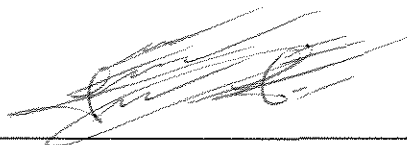
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 9 de Dezembro de 1999 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Prof.^ª. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)



Prof. Dr. Martin Aznar (titular)



Prof. Dr. Jair Francisco Maggioni (titular)



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch (suplente)

" Remexo com um pedacinho de arame nas
minhas memórias fósseis.
Tem por lá um menino a brincar no terreiro:
Entre conchas, osso de arara, pedaços de pote,
sabugos, asas de caçarolas etc.
E tem um carrinho de bruços no meio do
terreiro.
O menino cangava dois sapos e os botava a
puxar o carrinho.
Faz de conta que ele carregava areia e pedras
no seu caminhão.
O menino também puxava, nos becos de sua
aldeia, por um barbante sujo umas latas tristes.
Era sempre um barbante sujo.
Eram sempre umas latas tristes.
O menino é hoje um homem doudo que trata
com física quântica.
Mas tem nostalgia das latas.
Tem saudade de puxar por um barbante sujo
umas latas tristes.
Aos parentes que ficaram na aldeia esse homem
doudo encomendou uma árvore torta -
Para caber nos seus passarinhos.

De tarde os passarinhos fazem árvore nele."

(Manoel de Barros, Retrato do Artista Quando Coisa)

Aos meus pais, Elio e Regina, minha irmã
Letícia e ao meu noivo Gerson; por todo
amor e confiança dedicados, sem os quais
eu nada seria.

Com amor dedico a vocês este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois se não fosse ele e a fé de meus pais em um milagre, eu não estaria viva aqui, com saúde para estar escrevendo estas linhas.

Aos meus pais e à minha irmã e companheira Letícia, pelo amor, exemplo, incentivo e conselhos em todos os momentos da minha vida.

Ao Gerson, pelo seu amor, companheirismo e compreensão nos muitos momentos em que estive ausente durante este trabalho.

À Prof.^a Maria Regina Wolf Maciel e ao Prof. Antonio José de Almeida Meirelles, meus orientadores e amigos, pelas sugestões, confiança, compreensão e exemplo que me guiaram durante estes anos.

Às amigas Pauline (minha companheira), Patrícia, Soraia, Cristiane, Montserrat, Silvana, Renata e Mônica, pela companhia e pelos grandes momentos de diversão que alegam meus dias em Campinas.

À todos os meus amigos do LASEFI, Luiza, Carmen, Vera, Carla e todos os outros, em especial para o meu grande amigo Eduardo que com sua amizade e profissionalismo, contribuiu muito para este trabalho. Aos técnicos Ariovaldo e Luciana sem os quais algumas tarefas se tornariam muito difíceis.

Aos funcionários, colegas e professores da Faculdade de Engenharia Química e da Faculdade de Engenharia de Alimentos, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP pelo suporte financeiro durante todo o trabalho, conforme processo nº 97/07384-4.

Muito Obrigada.

RESUMO

Este trabalho objetiva uma avaliação do desempenho do processo de extração líquido-líquido para recuperação do ácido cítrico a partir de soluções aquosas utilizando solventes simples e misturas de solventes como extratante. Foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para nove sistemas diferentes à temperatura de 25°C. Nos três sistemas ternários avaliados foram utilizados 2-Butanol, n-Butanol e 1-Hexanol como extratantes. Nos sistemas quaternários seis misturas de solventes foram estudadas, 2-Butanol + (5 e 10%) Tricaprilina, n-Butanol + 5% Tricaprilina e 2-Butanol + (5, 10 e 15%) NaCl. Os sistemas com efeito "*salting out*" apresentaram melhor desempenho, principalmente o sistema com 2-Butanol + 10% NaCl, que apresentou melhores coeficientes de separação, seletividade e região de duas fases. A partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente ajustaram-se os modelos NRTL e UNIQUAC com os parâmetros para os binários comuns aos sistemas tendo sido conservados constantes. Os modelos ajustados NRTL e UNIQUAC, expressos em fração mássica, apresentaram uma representação do equilíbrio líquido-líquido adequada para a maioria dos sistemas estudados, com baixos desvios em relação aos dados experimentais.

ABSTRACT

This work deals with the evaluation of the liquid-liquid extraction performance for the recovery of citric acid from aqueous solutions using simple solvents and mixed solvents. The experimental data of liquid-liquid equilibrium for nine different systems at temperature of 25°C were obtained. First, the ternary systems composed by a mixture of water, citric acid and solvent were evaluated. 2-Butanol, n-Butanol and 1-Hexanol were used as solvents. Then, experiments of quaternary systems formed by water, citric acid and mixture of solvents were developed. The evaluated mixed solvents were: 2-Butanol + (5 and 10%) Tricaprylin, n-Butanol + 5% Tricaprylin and 2-Butanol + (5, 10 and 15%) Sodium Chlorite. The systems with salt showed better performance due to the salting out effect. The system constituted by water + 2-butanol + 10% sodium chlorite presented the best results for the distribution coefficient, selectivity and two phases region. Finally, the experimental liquid-liquid equilibrium data were used to carry out the adjustment of the NRTL and UNIQUAC thermodynamic model parameters. For this adjustment, the parameters for the binary ones common to the systems were considered to be constant. The adjusted models NRTL and UNIQUAC, expressed in mass fraction, represented well the liquid-liquid equilibrium for the most of the studied systems, showing low deviations from experimental data.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
NOMENCLATURA	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XVI
CAPÍTULO I – Introdução	1
CAPÍTULO II - Revisão Bibliográfica	3
II.1 – Propriedades e Aplicações do Ácido Cítrico	3
II.2 – Produção do Ácido Cítrico	7
II.3 – Recuperação do Ácido Cítrico	11
II.4 – Processo de Extração Líquido-Líquido	13
II.5 – Equilíbrio Líquido-Líquido	18
II.6 – Seleção de Solventes	21
CAPÍTULO III - Materiais e Métodos	31
III.1 – Materiais	31
III.1.1 – Reagentes	31
III.1.2 – Equipamentos	32
III.1.3 – Célula de Equilíbrio Líquido- Líquido	33
III.2 – Métodos	35
III.3 – Análises	37
III.3.1 – Concentração de Ácido Cítrico	37
III.3.2 – Concentração de Água	42
III.3.3 – Concentração de Álcool	47
III.3.4 – Concentração de Triglicerídeo	48
III.3.5 – Concentração de Sal	48
CAPÍTULO IV – Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido	49
IV.1 – Diagramas de Equilíbrio	49
IV.2 – Apresentação dos Dados	52

IV.3 – Análise dos Dados Experimentais	67
IV.4 – Modelagem	72
CAPÍTULO V – Conclusões	83
CAPÍTULO VI – Sugestões para Trabalhos Futuros	84
CAPÍTULO VII – Referências Bibliográficas	85
APÊNDICE A	89

NOMENCLATURA

A - parâmetro do modelo NRTL e UNIQUAC

C - número de componentes

D - número de grupos de dados

f - fugacidade

G - parâmetro modelo NRTL

G^e - energia livre de Gibbs em excesso

K - coeficiente de distribuição

m - massa

M - peso molecular

me_a - concentração do componente a no extrato

mr_a - concentração do componente a no refinado

n - número de moles

N - número total de linhas de amarração em um determinado grupo de dados

P - Pressão

Q - parâmetro de área de grupo

q' - área molecular de van der Waals

R - constante dos gases ideais

R - parâmetro de volume de grupo

r' - volume molecular de van der Waals

S - seletividade

t - temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

T - temperatura (K)

u - energia interna

Vol - volume

w - fração mássica

x - fração molar

- Sobrescrito/ Subscrito

aq - fase aquosa

C - parte combinatorial

Calc - calculado

e - extrato

ex - experimental

I, II - fase

i, j, k, a, b - componente

m - grupo de dados

n - tie-line

org - fase orgânica

R - parte residual

r - refinado

- Símbolos Gregos

α - parâmetro NRTL

γ - coeficiente de atividade

σ - desvio padrão

ζ - variável definida pela equação (IV.3.7)

τ - parâmetro NRTL ou UNIQUAC

θ' - fração de área

ϕ' - fração de volume

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1.1: Porcentagem de consumo nacional, vendas externas e estoque de ácido cítrico em alguns anos.	5
Tabela II.1.2: Destino da produção de ácido cítrico, em alguns anos, com relação as áreas de atuação.	6
Tabela II.6.1: Coeficientes de distribuição do ácido cítrico em diversos solventes.	24
Tabela III.3.2.1: Comparação dos resultados obtidos por Karl Fischer com Gmehling e Onken (1977), sendo que $X_{\text{água}}$ corresponde à fração molar de água na fase aquosa (FA) e na fase orgânica (FO), a 25°C.	43
Tabela III.3.2.2: Comparação dos resultados obtidos por cromatografia com o DECHEMA, sendo que $X_{\text{água}}$ corresponde à fração molar de água na fase aquosa (FA) e na fase orgânica (FO), a 25°C.	45
Tabela IV.2.1: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3).	53
Tabela IV.2.2: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3).	53
Tabela IV.2.3: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3).	54
Tabela IV.2.4: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3).	55
Tabela IV.2.5: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 1-Hexanol (3).	56
Tabela IV.2.6: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 1-Hexanol (3).	56
Tabela IV.2.7: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água	57

(1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4).

Tabela IV.2.8: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4). 58

Tabela IV.2.9: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4). 59

Tabela IV.2.10: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4). 59

Tabela IV.2.11: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% Tricaprilina (4). 60

Tabela IV.2.12: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% Tricaprilina (4). 61

Tabela IV.2.13: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% NaCl (4). 62

Tabela IV.2.14: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% NaCl (4). 62

Tabela IV.2.15: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% NaCl (4). 63

Tabela IV.2.16: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% NaCl (4). 64

Tabela IV.2.17: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema: Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 15% NaCl (4). 65

Tabela IV.2.18: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e, a seletividade do solvente no sistema Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 15% NaCl (4). 65

Tabela IV.3.1: Parâmetros r_i' e q_i' os componentes dos sistemas.	74
Tabela IV.3.2: Parâmetros ajustados para o modelo NRTL onde Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 2-Butanol (4)/ Tricaprilina (5)/ 1-Hexanol (6)/ NaCl (7).	79
Tabela IV.3.3: Parâmetros ajustados para o modelo UNIQUAC onde Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 2-Butanol (4)/ Tricaprilina (5)/ 1-Hexanol (6)/ NaCl (7).	80
Tabela IV.3.4: Desvios médios na composição das fases.	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1.1: Distribuição da produção nacional de ácido cítrico de 1984-1988.	5
Figura II.1.2: Distribuição do consumo nacional de ácido cítrico de 1984-1988.	6
Figura II.2.1: Diagrama de blocos da produção do ácido cítrico.	8
Figura II.4.1 – Sistema composto por três líquidos, com α e β parcialmente insolúveis - (coordenadas triangulares).	14
Figura III.1.3.1: Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido.	33
Figura III.2.1: Sistema para a determinação de três linhas de amarração à uma mesma temperatura.	35
Figura III.3.1.1: Curva da titulação potenciométrica do ácido cítrico ($mV \times V_{NaOH}$).	38
Figura III.3.1.2: Curva da derivada primeira da Força Eletromotriz em função do volume de solução etanólica de NaOH.	39
Figura III.3.1.3: Curva das derivadas primeira e segunda da Força Eletromotriz em função do volume de solução etanólica de NaOH.	39
Figura III.3.1.4: Curva da titulação potenciométrica do ácido cítrico ($pH \times V_{NaOH}$).	40
Figura III.3.1.5: Curva da derivada primeira do pH em função do volume de solução aquosa de NaOH.	41
Figura III.3.1.6: Curva das derivadas primeira e segunda do pH em função do volume de solução aquosa de NaOH.	41
Figura III.3.2.1: Exemplo de cromatograma obtido no integrador do cromatógrafo Varian CG 3400.	44
Figura IV.1.1: Teste de solubilidade a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Óleo de Milho.	50
Figura IV.2.1: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol.	54
Figura IV.2.2: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol.	55

Figura IV.2.3: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 1-Hexanol.	57
Figura IV.2.4: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Tricaprilina.	58
Figura IV.2.5: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 5% Tricaprilina.	60
Figura IV.2.6: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% Tricaprilina.	61
Figura IV.2.7: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% NaCl (4).	63
Figura IV.2.8: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% NaCl (4).	64
Figura IV.2.9: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 15% NaCl (4).	66
Figura IV.3.1: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com 2-Butanol e quaternários com 2-Butanol/ tricapriline.	68
Figura IV.3.2: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com n-Butanol e quaternário com n-Butanol/ tricapriline.	69
Figura IV.3.3: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com 2-Butanol e quaternários com 2-Butanol/ NaCl.	69
Figura IV.3.4: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com 2-Butanol e quaternários com 2-Butanol/ 5% Tricaprilina e 2-Butanol/ 10% NaCl.	70
Figura IV.3.5: Curva de Equilíbrio para os sistemas com 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Butanol + 5% Tricaprilina, 2-Butanol + 5, 10 e 15% NaCl.	70
Figura IV.3.6: Seletividade versus concentração de Ácido Cítrico no ponto de mistura para os sistemas com 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Butanol + 5% Tricaprilina, 2-Butanol + 5, 10 e 15% NaCl.	71

Figura IV.4.1: Modelagem do diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol.	75
Figura IV.4.2: Modelagem do diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol.	75
Figura IV.4.3: Modelagem do diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 1-Hexanol.	76
Figura IV.4.4: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Tricaprilina.	76
Figura IV.4.5: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 5% Tricaprilina.	77
Figura IV.4.6: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% Tricaprilina.	77
Figura IV.4.7: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% NaCl.	78
Figura IV.4.8: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% NaCl.	78
Figura IV.4.9: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 15% NaCl.	79
Figura A.1: Curva de calibração para n-Butanol e Água.	89
Figura A.2: Curva de calibração para 2-Butanol e Água.	89
Figura A.3: Curva de calibração para 1-Hexanol e Água.	90

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Atualmente, o ácido cítrico (ácido 2 hidroxipropano 1, 2, 3 tricarboxílico) produzido mundialmente ultrapassa 500.000 toneladas ao ano. Diferenciando-se de muitos outros produtos que previamente foram elaborados por métodos microbiológicos e atualmente se produzem por via química, este ácido é produzido quase que totalmente por fermentação. Os maiores produtores são os Estados Unidos e Europa, sendo que a maior planta pertence à Pfizer, com capacidade superior a 80.000 toneladas/ano. Do total produzido, 70% é consumido pela indústria de alimentos, 18% na indústria farmacêutica; o restante em outros tipos de indústrias. Seu emprego em alimentos representa 55-65% do mercado total de acidulantes, contra 20-25% pelo ácido fosfórico (bebidas de cola) e 5% que corresponde ao ácido málico.

Devido à facilidade de assimilação, palatibilidade e baixa toxicidade, o ácido cítrico é um dos ácidos mais largamente utilizados como acidulante e antioxidante na indústria de alimentos. Tanto o ácido como seus sais são empregados como tampões no preparo de compotas, geléias e gelatinas e são também usados como estabilizantes em vários produtos alimentícios.

Na indústria farmacêutica, seu uso se torna ideal pelo poder sequestrante e efervescente. Quando combinado com carbonatos e bicarbonatos forma uma grande variedade de sais como citrato trissódico, que é utilizado para preservar o sangue e como substituto de fosfatos em detergentes.

Com propósitos técnicos, o ácido cítrico tem a capacidade de agregar materiais e com seu baixo poder de ataque a aços especiais é amplamente aplicado na limpeza de diversos tipos de instalações industriais.

Em relação aos processos de separação, a extração líquido-líquido parece ser a alternativa mais viável quando se compara ao processo tradicional de precipitação. O sucesso de um processo de extração líquido-líquido depende muito da escolha do solvente mais conveniente possível. Para a recuperação do ácido cítrico diversos solventes já foram avaliados, entretanto, há um grande potencial para a pesquisa de novos solventes mais adequados, principalmente combinações de solventes.

Os trabalhos da literatura vêm se concentrando em compostos com caráter básico mas que sejam apolares, para conseguir reagir com o ácido (reação de neutralização) e retirá-lo da fase aquosa, mantendo-o na fase orgânica, como por exemplo, uma amina terciária com 7-9 carbonos por grupo alquil.

O propósito deste trabalho é uma avaliação do processo de extração líquido-líquido para recuperação do ácido cítrico. A escolha das misturas foi feita a partir de solventes conhecidos, para os quais está disponível um número pequeno de dados experimentais.

A principal dificuldade para uma análise de misturas de solventes está na escassez de dados experimentais de equilíbrio, em larga faixa de concentração e temperatura. Tornando este estudo mais amplo, foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários, utilizando solventes simples e sistemas quaternários, com solventes compostos, à temperatura de 25°C.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Propriedades e Aplicações do Ácido Cítrico

O ácido cítrico, como uma substância natural de plantas, foi descoberto no final do século XIX. Embora apareça, predominantemente, em frutas cítricas, o ácido pode ser encontrado como intermediário no ciclo de Krebs, por meio do qual carboidratos são oxidados à dióxido de carbono.

A ampla presença do ácido cítrico no reino animal e vegetal assegura-lhe sua não toxicidade, sendo então usado de diversas maneiras na indústria de alimentos, como acidulante na produção de refrigerantes, de geléias e outros.

Antes de 1880, a produção do ácido cítrico era feita a partir do suco de limão; neste ano, o ácido foi sintetizado do glicerol e, desde então um grande número de sínteses de outros materiais por diferentes caminhos foram tentados. Entretanto, todos estes métodos de síntese provaram ser inviáveis, ou devido ao alto preço dos materiais, ou devido a um número excessivo de reações, conduzindo a baixos rendimentos.

A possibilidade de fermentação como uma rota de para produção do ácido cítrico foi indicada pela descoberta que certas espécies de *Penicillium* podiam acumular quantidades significativas de ácido cítrico em soluções açucaradas. Descobriu-se também que o *Aspergillus niger* podia produzir ácido cítrico com um melhor rendimento. A partir de 1965 houve progressos com a introdução de processos nos quais certas leveduras, como a *Candida lipolytica*, eram usadas na produção do ácido.

O ácido pode ser produzido na forma de anidro ou como monohidratado. A temperatura de transição entre as duas formas é de 36,6°C. O ácido anidro é obtido por cristalização de uma solução aquosa quente, já o monohidratado por cristalização a uma temperatura inferior à temperatura de transição.

Na alimentação, confeitaria e bebidas, o ácido é o mais versátil e amplamente usado como acidulante, e seu uso depende em grande parte de sua força como ácido. O aroma agradável e a palatibilidade asseguram sua posição no mercado.

Devido à sua capacidade de complexar metais pesados como cobre e ferro, o ácido cítrico tem sido usado como estabilizador de óleos e gorduras. Esta capacidade combinada com seu baixo ataque em aços especiais permite o uso de soluções de ácido cítrico na limpeza de instalações industriais.

O poder complexante do ácido cítrico também é utilizado na indústria farmacêutica, por exemplo, na estabilização do ácido ascórbico. Devido à sua ação efervescente quando combinado à carbonatos e bicarbonatos, o ácido é utilizado na produção de antiácidos e aspirinas solúveis. O ácido cítrico é frequentemente usado como ânion em preparos farmacêuticos utilizando substâncias básicas como agente ativo.

O ácido cítrico forma uma ampla faixa de sais metálicos, muitos dos quais são largamente comercializados, sendo os citratos de trisódio e tripotássio, provavelmente, os mais importantes. Quando existem restrições no uso de fosfatos em detergentes, o citrato de trisódio é usado (FENNEMA, 1985)

Na literatura consultada e disponível até 1991, o ácido cítrico era produzido por uma única empresa no Brasil (Fermenta), e sua capacidade instalada neste ano era de 12330 ton/ano.

O destino da produção do ácido cítrico em termos de consumo nacional, vendas externas e estoque pode ser observado na Tabela II.1.1 e está representado na Figura II.1.1.

Tabela II.1.1: Porcentagem de consumo nacional, vendas externas e estoque de ácido cítrico em alguns anos (EVANGELISTA, 1992).

Ano	Consumo Nacional (%)	Vendas Externas (%)	Estoque (%)
1984	76,00	24,00	0,00
1985	77,82	21,93	0,25
1986	78,79	20,65	0,56
1987	82,43	16,60	0,97
1988	74,30	20,36	5,34

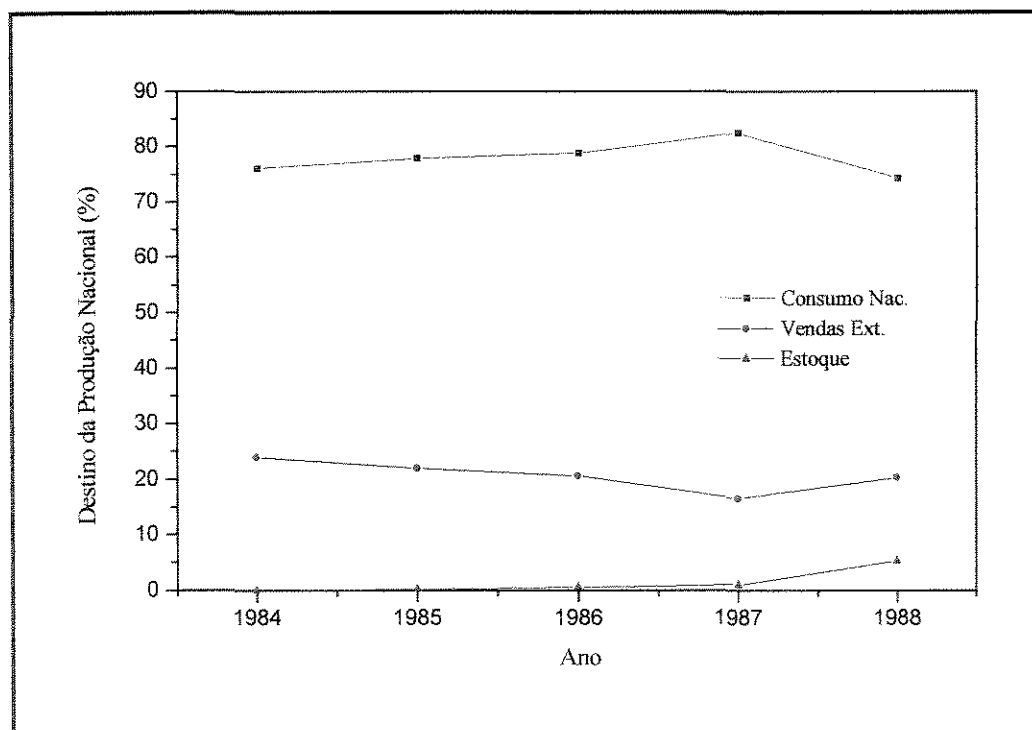


Figura II.1.1: Distribuição da produção nacional de ácido cítrico de 1984-1988.

O destino da produção nacional de ácido cítrico, em alguns anos pode ser observado na Tabela II.1.2 e está representado na Figura II.1.2.

Tabela II.1.2: Destino da produção de ácido cítrico, em alguns anos, com relação as áreas de atuação (EVANGELISTA, 1992).

Ano	Alimentício (%)	Bebidas (%)	Detergentes (%)	Farmacêutico (%)	Citratos (%)	Outros (%)
1984	20,90	26,90	2,30	13,80	10,90	16,00
1985	25,61	24,99	1,80	14,77	12,77	20,06
1986	26,91	26,72	0,72	18,35	-	27,30
1987	32,79	36,98	2,09	20,61	-	7,53
1988	32,68	27,46	3,29	22,92	11,29	2,36

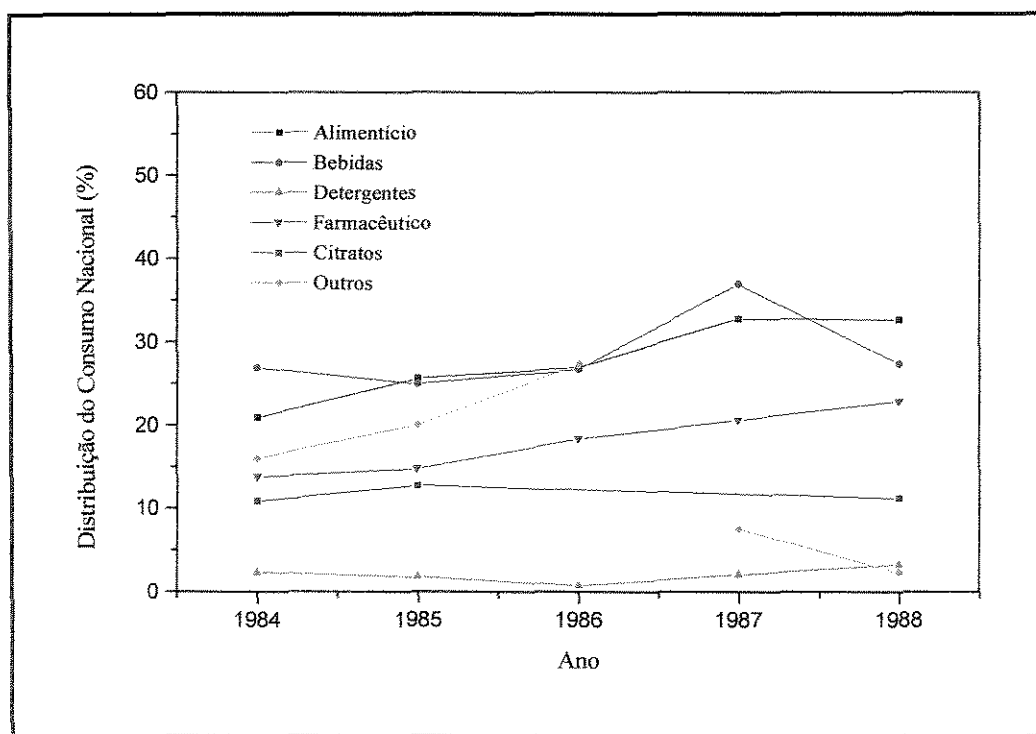


Figura II.1.2: Distribuição do consumo nacional de ácido cítrico de 1984-1988.

II.2 – Produção do Ácido Cítrico

O ácido cítrico tem sua produção mundial basicamente expressa em processos fermentativos, sendo que existe ainda a extração de frutas cítricas, responsável por apenas 1% deste total.

Os processos fermentativos basicamente utilizam como matéria-prima os nutrientes necessários para o desenvolvimento do microorganismo que realizará a fermentação. Os principais nutrientes são as fontes de nitrogênio, fosfato e carbono. Industrialmente, várias são as fontes de carbono, desde glicose pura até caldos de beterraba, batata ou cana-de-açúcar. Estes últimos têm como vantagem já apresentarem em suas composições nitrogênio e fosfato, e como desvantagem, a variação de sua qualidade, que depende da época do ano e da maneira como é extraído. Quando se utiliza glicose pura como substrato, necessita-se de adições de nitrogênio e fosfato e outros nutrientes essenciais.

Outro fator importante quanto ao meio de fermentação é a presença de certos metais em proporções adequadas, que levam a uma boa ou má produtividade, podendo se tornar tóxico ao microorganismo se em excesso. Estes metais são: magnésio, manganês, ferro, zinco e molibdênio. Por exemplo, para maximizar a produção de ácido cítrico é necessário apenas uma concentração de ferro de 0,05 a 0,5 ppm. Em geral, o rendimento da produção de ácido cítrico é expresso em kg de ácido cítrico monohidratado produzido por 100 kg de carboidrato alimentado; o rendimento costuma atingir uma faixa de 70 a 90 %, nesta base.

Existem vários processos fermentativos para a produção do ácido cítrico, que diferem principalmente no tipo de fermentação e no microorganismo utilizado. Os processos podem ser em superfícies (líquidas ou sólidas) ou em meios líquidos, podendo ainda utilizar leveduras, bactérias ou fungos.

Como já citado, o processo de fermentação aeróbica é o principal meio para a formação de ácidos orgânicos. A glicólise (EMP – *Embden-Meyerhof Pathway*) é o caminho mais comum para a conversão fermentativa da glicose, no qual o ácido pirúvico é o intermediário metabólico chave. Este ácido é oxidado de uma maneira cíclica, em um ciclo conhecido como TCA (*tricarboxylic acid cycle*). Algumas modificações no ciclo podem fornecer alguns dos ácidos de interesse com um rendimento maior. Na última

década, diversos processos contínuos de fermentação foram descritos e revisados; entretanto, existem diversas vantagens exigidas para que os processos de fermentação contínua sejam atrativos economicamente.

A Figura II.2.1 expressa um diagrama de blocos simplificado da produção do ácido cítrico.

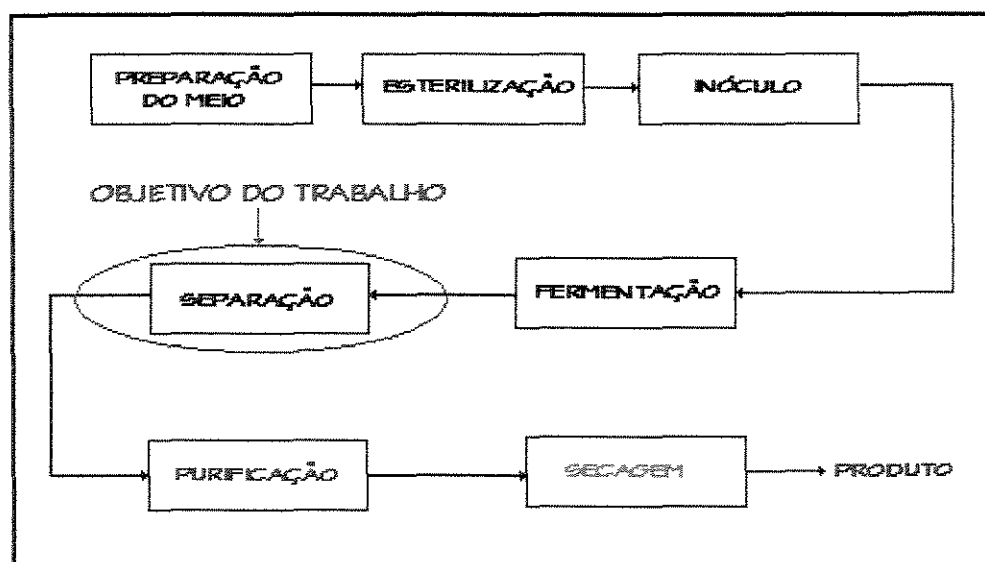


Figura II.2.1: Diagrama de blocos da produção do ácido cítrico.

A maioria do ácido cítrico é produzido da sacarose ou glucose por *Aspergillus niger*, em processo de fermentação na superfície ou submerso. Segundo DAWSON *et al.*, citado por RANE e SIMS (1995), o rendimento do ácido cítrico proveniente do processo de fermentação submersa, utilizando *A. niger*, é dependente do tipo de fonte de carbono utilizada e rendimentos entre 70% a 90%, com um tempo de fermentação variando de 6 a 15 dias, podem ser obtidos.

Durante seus trabalhos, RANE e SIMS (1995) avaliaram o efeito do oxigênio dissolvido e do oxigênio produzido pela *Candida lipolytica* Y 1095 na produção do ácido cítrico em sistemas de fermentação contínuo e fermentação batelada. Durante todo o experimento no sistema de fermentação com reciclo de células, o rendimento do ácido cítrico ficou entre 0,45 e 0,72 g/g e, obteve-se uma estabilidade da cultura por aproximadamente 600 hs., o que indica que a *C. lipolytica* Y 1095 é tolerante às condições deficientes de nitrogênio necessárias para a produção do ácido cítrico por leveduras, e que

pode resistir às tensões mecânicas provenientes do bombeamento e da passagem pela membrana; a natureza unicelular da levedura é uma justificativa para tais vantagens.

Foram obtidas produtividades similares no sistema com fermentador em batelada operando com um tempo de 36 hs. O rendimento do ácido cítrico na fermentação em batelada foi consideravelmente menor que a obtida no sistema com fermentador com reciclo, numa faixa de 0,40 a 0,59 g/g, mas observou-se valores maiores da razão entre os ácidos cítrico:isocítrico no sistema em batelada que no sistema com reciclo. Pode-se observar que nos dois tipos de fermentadores analisados, tanto a produtividade volumétrica quanto a específica do ácido cítrico foram dependentes da taxa de diluição e da concentração de oxigênio dissolvido no fermentador.

As produtividades para estes fermentadores analisados são maiores que os previamente analisados para *A. niger*, em cultura contínua ou semicontínua, segundo DAWSON *et al.*, citado por RANE e SIMS (1995). Baseado nos dados presentes, concluiu-se que a produção do ácido cítrico por *C. lipolytica* Y 1095 pode potencialmente competir com o processo tradicional da *A. niger*.

Como mencionado anteriormente, muitas espécies de leveduras são capazes de produzir os ácidos cítrico e isocítrico sob certas condições de cultivo. Segundo FINOGENOVA *et al.* (1986), muitos estudos têm mostrado que para *Candida lipolytica* produzir ácido cítrico, há uma necessidade da limitação do crescimento microbial pela falta de algum nutriente mineral (nitrogênio, fósforo, enxofre ou magnésio), com um simultâneo excesso de fonte de carbono no meio, o que também é válido para outras espécies de leveduras. A limitação do crescimento microbial por fonte de nitrogênio é mais conveniente em condições experimentais. Supõe-se que a síntese do ácido não começa imediatamente após a inoculação das leveduras no meio, mas sim quando se inicia o consumo do componente deficiente e, ocorre então a transição da cultura de um crescimento exponencial ilimitado para o retardo do crescimento. A síntese do ácido continua pela não propagação das células da levedura na fase estacionária; mais de 70% das células ainda são viáveis e capazes de se propagar.

Neste estudo, FINOGENOVA *et al.* (1986) analisaram a habilidade de síntese de ácido cítrico e ácido isocítrico da *Candida lipolytica* e duas mutantes, com mudanças no metabolismo celular e no meio, com várias fontes de carbono (glucose, glicerol,

hexadecano, acetona e etanol). Discute-se um possível mecanismo para a síntese do citrato e do isocitrato proveniente de n-alcanos ou glucose, com base em uma análise comparativa das atividades de enzimas e do ciclo metabólico para 3 tipos de *Candida lipolytica*. Resumindo, neste trabalho, concluiu-se que mudanças nas atividades de enzimas específicas e mudanças no metabolismo celular, sob certas condições do meio, podem favorecer a síntese do ácido cítrico e diminuir a produção do ácido isocítrico, e vice-versa.

A vantagem de se utilizar leveduras (*Candida lipolytica*) no lugar de fungos (*Aspergillus niger*), é a possibilidade de utilizar altas concentrações iniciais de açúcares juntamente com fermentações mais rápidas. Esta combinação resulta em alta produtividade e insensibilidade da fermentação às variações de concentração de metais no meio.

Segundo WENNERSTEN (1983), a máxima concentração de ácido cítrico que pode ser obtida no caldo de fermentação é de 0,83 M de ácido.

II.3 – Recuperação do Ácido Cítrico

A fermentação, como um processo tecnológico para a produção industrial de ácidos orgânicos, é conhecida a mais de um século. Na década de 70, com o aumento dos preços do petróleo, o interesse pela produção em larga escala dos produtos provenientes da fermentação ressurgiu, e novas técnicas para um melhor aproveitamento da fermentação têm recebido grande atenção. Um dos processos de macro fermentação de maior sucesso é o do ácido cítrico. O impacto econômico destes produtos ainda é limitado, em grande parte devido à dificuldade de recuperação do produto. Para que estes ácidos provenientes da fermentação penetrem na indústria, melhoras substanciais nas tecnologias de separação são necessárias.

O método clássico de separação é baseado na precipitação de sais de cálcio, pela adição de Ca(OH)_2 no caldo de fermentação. O sólido é filtrado e tratado com H_2SO_4 , para a precipitação preferencial do CaSO_4 (gesso). O ácido orgânico livre no filtrado é purificado (carbono ativado, troca iônica, etc.) e concentrado por evaporação. Embora os ácidos cristalizem com grande dificuldade e baixo rendimento, a tecnologia de recuperação dos produtos da fermentação ácida usando extração líquido-líquido ainda é menos comum.

Os processos de extração são favorecidos, devido à seletividade e alto rendimento, os quais podem ser melhorados com a otimização do processo. Os processos de extração não afetam a estabilidade térmica dos bioprodutos e requerem uma baixa demanda de energia, também apresentam um custo de produção menor quando comparados com o método tradicional de precipitação.

A extração líquido-líquido é um método alternativo para a separação de dois compostos, que são separados usando um terceiro componente, um solvente extratante ou somente extratante. O extratante é usado para separar um destes componentes (soluto) de um outro líquido (solvente da alimentação ou diluente). Esta separação é acompanhada pela escolha de um extratante que é parcialmente miscível ou imiscível no solvente da alimentação e tem uma alta afinidade com o soluto.

Devido à baixa miscibilidade entre o solvente da alimentação e o extratante, duas fases irão se formar, com o soluto distribuído entre elas. A escolha de um extratante apropriado é o fator de maior influência no custo do processo de extração líquido-líquido.

O extratante tem de ser escolhido com um alto grau de seletividade para o soluto, de outro modo grandes quantidades de extratante seriam utilizadas; é conveniente também que a solubilidade mútua entre extratante e o solvente da alimentação seja muito baixa, para evitar perda do extratante e dificuldades na recuperação do soluto se muito solvente da alimentação for extraído com ele. Atualmente, com as novas regulamentações ambientais, a não toxicidade do solvente deve ser rigorosamente considerada.

A extração de bioprodutos é altamente afetada pela composição do caldo de fermentação, parâmetro muito sensível na eficiência da extração; as impurezas da biocatálise devem ser levadas em conta. A necessidade de um processo adicional para separação de sólidos (Ex. filtração) deve ser investigada cuidadosamente durante o desenvolvimento do processo. Segundo estudo de HARTL e MARR (1993) a eficiência de extração do ácido proveniente do caldo de fermentação gira em torno de 50% menor do que observado na separação de soluções sintéticas; a perda da eficiência é devido à presença de várias impurezas no caldo.

II.4 – Processo de Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente, é a separação de constituintes de uma solução líquida em contato com outro líquido insolúvel. Se a substância a ser separada da solução original distribui-se diferentemente entre as duas fases líquidas, um certo grau de separação é obtido.

Geralmente, o equilíbrio de fases líquido-líquido de um sistema ocorre dentro de uma certa faixa de temperatura, limitada pelas temperaturas consolutas superior e inferior; para cada temperatura existe uma faixa de concentração onde a separação é possível.

A extração por solvente envolve sistemas compostos por no mínimo três componentes. Em sistema ternário, segundo o diagrama em coordenadas triangulares apresentado na Figura II.4.1, α e β são substâncias líquidas puras parcialmente insolúveis e χ é o soluto distribuído entre as fases. As misturas a serem separadas são compostas por α (diluyente ou solvente da alimentação), χ (soluto) e β (solvente extrator ou extratante). No diagrama cada vértice do triângulo representa um componente puro, como indicado. A quantidade de cada componente em uma mistura é dada pelo comprimento perpendicular que une o ponto de mistura ao lado oposto do vértice do componente de interesse; consequentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária. A curva KMPOL é a curva binodal de solubilidade. Qualquer mistura ternária fora da região delimitada por esta curva será uma solução homogênea, portanto com apenas uma fase líquida e qualquer mistura ternária abaixo da curva binodal, como o ponto N, apresentará duas fases líquidas insolúveis em equilíbrio, com composições indicadas por M (rica em α) e O (rica em β). A linha MO que liga essas composições de equilíbrio é chamada de linha de amarração (“tie-line”) e deve necessariamente passar pelo ponto N, que representa a mistura como um todo. Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica mas poucas estão representadas e são realmente determinadas na prática. O ponto P (“plait point”) é o último ponto das linhas de amarração e é o ponto para onde as curvas de solubilidade das fases ricas em α e em β convergem (MONNERAT, 1994).

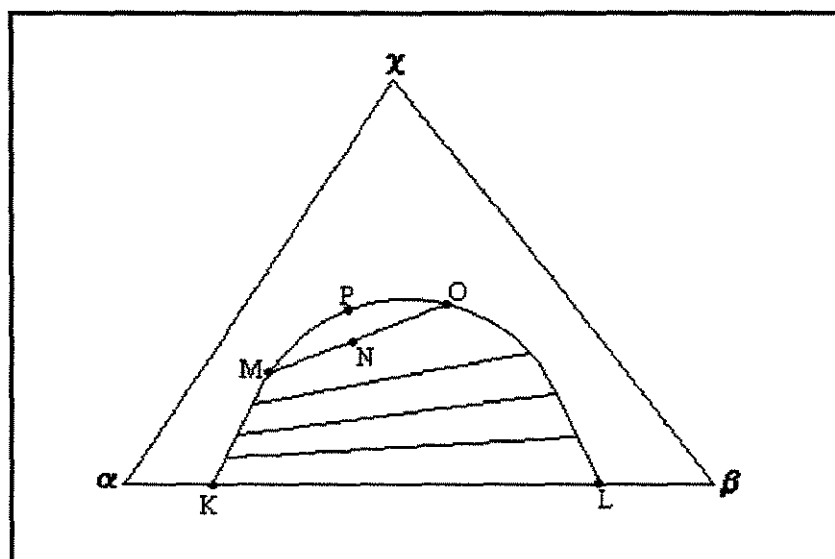


Figura II.4.1: Sistema composto por três líquidos, com α e β parcialmente insolúveis - (coordenadas triangulares).

Por ser uma operação de transferência de massa, a extração líquido-líquido é fortemente afetada pelo equilíbrio químico. O parâmetro fundamental para o estudo de equilíbrio é o coeficiente de distribuição (K):

$$K_a = \frac{me_a}{mr_a} \quad (\text{II.4.1})$$

onde me_a é a concentração do componente a no extrato (corrente rica no extratante) e mr_a a concentração do componente a no refinado (corrente rica no diluente).

O uso de um solvente em particular para separar os componentes de uma mistura líquida binária pela extração líquido-líquido está baseado no conceito de seletividade, definida como:

$$S_{a/b} = \frac{K_a}{K_b} \quad (\text{II.4.2})$$

onde $S_{a/b}$ é a seletividade do solvente em relação aos componentes a e b , sendo K_a e K_b os coeficientes de distribuição dos componentes a e b , respectivamente, com relação ao solvente e a solução de alimentação. O componente a , neste caso, é o soluto (substância desejada) e o componente b a substância que deverá permanecer no refinado.

Para que a separação seja possível, $S_{a/b}$, isto é, a seletividade, deve ser maior que 1,0. Quanto maior a seletividade, melhor será a separação.

Para ser usado no processo de extração, o solvente deve possuir certas propriedades especiais que o tornem adequado para o método, e com isto se tenha um bom rendimento na operação (CUSACK *et al.*, 1991; KING, 1980; TREYBAL, 1980; MITCHELL *et al.*, 1987; MUNSON e KING, 1983; CUSACK, 1996):

- Alta seletividade: normalmente o fator mais importante a ser analisado. Deseja-se um solvente no qual o coeficiente de distribuição do soluto a ser extraído seja alto, enquanto que o coeficiente de distribuição do material a ser deixado no refinado seja baixo. Quando isto ocorrer o solvente é dito seletivo.

- Fácil regeneração: quase tão importante quanto a seletividade, pois na extração o solvente deve ser recuperado e reciclado no extrator por razões econômicas e ambientais. A destilação é o meio mais usual de recuperação do solvente, exigindo portanto, que a volatilidade do solvente e a dos componentes na mistura sejam favoráveis. É desejável também que o calor de vaporização dos componentes voláteis seja baixo.

- Baixa miscibilidade com a solução de alimentação: assim como se procura alta seletividade para minimizar a quantidade de material alimentado indesejado na fase do solvente, também se procura baixa miscibilidade entre alimentação e solvente para minimizar a quantidade de solvente que sai no refinado, diminuindo desta forma os custos de recuperação do solvente.

- Diferença significativa de densidades entre solvente e alimentação: na extração duas fases líquidas são misturadas e deixadas para decantar para, então, separá-las. Para que a separação ocorra é necessário que exista uma diferença entre as densidades das fases. É importante que esta diferença seja significativa (maior que 2% e preferencialmente superior a 5%) para que o tempo de decantação seja minimizado.

- Tensão interfacial moderada: assim como a diferença de densidade afeta o tempo de decantação, a tensão interfacial também afeta a mistura. Quanto menor a tensão interfacial, menos energia é necessária para criar uma gotícula dispersa. Contudo, para um valor muito baixo (menor que 1 dyn/cm) pode haver a formação de emulsões que são difíceis de decantar e separar. Por outro lado, um alto valor (da ordem de 50 dyn/cm)

implica no fornecimento de uma alta quantidade de energia para formar gotículas, as quais tenderão à recoalescência. É muito comum a utilização de uma grande tensão interfacial para que a coalescência das gotículas dispersas no líquido seja rápida, juntamente com a agitação mecânica.

- Baixa viscosidade: geralmente é desejável operar sistemas extrativos com viscosidades menores que 10 cP para minimizar as resistências à transferência de massa e à capacidade de processamento. Ainda que a viscosidade da alimentação seja fixada pelo processo, alguma flexibilidade pode ser possível variando-se a temperatura da extração. Quanto ao solvente, é aconselhável escolher o de menor viscosidade, pois isto facilita o bombeamento.

- Baixa corrosividade: assim como a viscosidade, a natureza corrosiva da solução de alimentação é fixada pelo processo, embora alguma modificação seja possível através do ajuste das condições operacionais como temperatura e pH. Preferencialmente, deve-se escolher um solvente que seja menos corrosivo que a solução de alimentação. Ou seja, a seleção de materiais para a construção do equipamento deve ser feita considerando-se a solução de alimentação e não o solvente.

- Baixa inflamabilidade e toxidez: quando não for possível escolher um solvente com baixa inflamabilidade, o equipamento e as condições de operação devem ser selecionadas para minimizar o aquecimento do solvente. Se o solvente escolhido for altamente tóxico, deve-se dar importância especial à sua recuperação nas correntes de saída do processo.

- Baixo custo e disponibilidade: mesmo que um solvente apresente as características acima, ele não será de muito valor se não tiver baixo custo e boa disponibilidade no mercado.

Dependendo do tipo de indústria e do produto que se deseja, a seleção do solvente a ser usado pode sofrer alguma modificação. No caso de indústrias alimentícias, por exemplo, existe uma restrição maior no uso de solventes. A importância de se remover todo o solvente à temperaturas baixas, a fim de não causar danos aos valores nutricionais dos alimentos, faz com que seja essencial utilizar solventes com baixo ponto de ebulição. Em indústrias alimentícias e farmacêuticas, a toxidez do solvente é um fator bastante relevante.

Apesar da escolha do solvente basear-se principalmente na seletividade, deve-se primeiro reduzir a lista de possíveis solventes. Dados de solubilidade e equilíbrio líquido-líquido publicados ajudam a limitar o número de solventes.

II.5 – Equilíbrio Líquido-Líquido

A extração envolve sistemas compostos de no mínimo três componentes e apesar das duas fases insolúveis serem quimicamente diferentes, geralmente todos os componentes estão presentes em alguma extensão, em ambas as fases (TREYBAL, 1980).

As quantidades relativas nas duas fases em cada caso pode ser calculada pelo balanço de massa das espécies:

$$n_i = n_i^I + n_i^{II} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.5.1})$$

onde n_i^j é o número de moles da espécie i na fase j e, n_i é o número total de moles desta espécie.

O pré-requisito termodinâmico para o equilíbrio de fases é que a composição de cada fase seja tal que o critério abaixo deva ser satisfeito para cada espécie da mistura:

$$\bar{f}_i^I(T, P, x_i^I) = \bar{f}_i^{II}(T, P, x_i^{II}) \quad (\text{II.5.2})$$

onde \bar{f}_i^I é a fugacidade do componente i na fase I . Introduzindo-se a definição de coeficiente de atividade (γ_i) tem-se:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x_i^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x_i^{II}) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.5.3})$$

As composições das fases coexistentes são representadas pelas frações molares $x_1^I, x_2^I, \dots, x_n^I, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_n^{II}$, as quais satisfazem simultaneamente as equações:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I = 1 \quad e \quad \sum_{i=1}^n x_i^{II} = 1 \quad (\text{II.5.4})$$

Os coeficientes de atividade γ_i estão relacionados com a energia livre de Gibbs em excesso (funções de excesso são as propriedades termodinâmicas que excedem aquelas da solução ideal às mesmas condições de pressão, temperatura e composição) pelas seguintes relações:

$$G^e = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.5.5})$$

$$RT_i \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^e)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (\text{II.5.6})$$

onde n_i = número de moles do componente i e, $i = 1, 2, \dots, n$.

As equações citadas acima definem, em conjunto, o estado de equilíbrio. Para que os cálculos de equilíbrio líquido-líquido possam ser efetuados, precisa-se de :

1. Um modelo que forneça G^e e, conseqüentemente, γ_i em função da composição e temperatura.
2. Dados de equilíbrio binário, ou ternário, dependendo do modelo, para estimativa de parâmetros (SORENSEN *et al.*, 1980).

Os modelos usados para correlacionar o equilíbrio líquido-líquido podem ser agrupados em dois tipos:

- Modelos moleculares;
- Métodos de contribuição de grupos;

Os principais modelos moleculares para coeficiente de atividade são: NRTL (“Non-Random, Two-Liquid” – RENON e PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (“Universal Quasi-Chemical” – ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

Dentre os modelos de contribuição de grupos citam-se: ASOG (“Analytical Solution of Groups” – KOJIMA e TOCHIGI, 1979) e UNIFAC (“UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients” - FREDENSLUND *et al.*, 1975, 1977), os quais são modelos para predição de equilíbrio líquido-vapor, adaptados para prever o equilíbrio líquido-líquido (SANDLER, 1989).

O modelo UNIQUAC tem parâmetros que são muito mais sensíveis à pureza das espécies na fase líquida (parâmetros de volume e área superficial para cada molécula). Sendo assim, o modelo NRTL seria mais indicado para simular solventes do tipo industrial (ZHANG e HILL, 1991), ou seja quando um dos componentes é uma mistura e não um componente puro, o modelo NRTL deve ser preferivelmente utilizado.

Em relação aos modelos de contribuição de grupos, ASOG e UNIFAC são métodos mais estabelecidos para a predição da atividade da fase líquida em misturas de não

eletrólitos. Esses métodos são baseados no conceito de solução de grupos. Portanto, uma mistura líquida, ao invés de ser considerada uma solução de moléculas, é considerada uma solução de grupos estruturais, como por exemplo do tipo CH_3 , OH , COOH , etc. Os coeficientes de atividade são determinados preferencialmente pelas propriedades dos grupos do que pelas moléculas. Consequentemente, ASOG e UNIFAC são métodos de ampla aplicabilidade e têm se tornado importantes ferramentas para a indústria química, já que coeficientes de atividade de um grande número de misturas podem ser calculados a partir de parâmetros característicos para poucos grupos e interações energéticas entre eles.

No equilíbrio, a fugacidade do soluto em cada uma das fases deve ser igual como mencionado anteriormente nas equações II.5.2 e II.5.3. A equação II.5.3 sugere que, se o coeficiente de atividade do soluto na solução de alimentação (γ_i^I) for alto e pequeno no solvente (γ_i^{II}), a fração molar de soluto no extrato será alta e baixa no refinado; assim o coeficiente de distribuição (x_i^{II}/x_i^I) será alto, como desejado. Desta forma, pode-se concluir que o coeficiente de atividade do soluto nos solventes mais adequados apresentam valores menores em relação ao coeficiente de atividade do soluto na solução de alimentação.

II.6 – Seleção de Solventes

MITCHELL *et al.* (1987) relataram que pesquisas sobre um grande número de líquidos orgânicos têm demonstrado que solventes puros não possuem um alto coeficiente de distribuição para ácidos orgânicos, como desejado, e avaliações de dados de combinação de solventes são muito raras e limitadas. De acordo com os diversos trabalhos disponíveis na literatura pôde-se concluir que a extração do ácido cítrico por qualquer solvente puro é baixa.

GRINBERG *et al.* (1991) estudaram o sistema ternário ácido cítrico - 2-butanol - água a 298,15 K sendo o 2-butanol utilizado como solvente na extração. A distribuição do ácido cítrico, 2-butanol e água entre as fases aquosa e alcoólica foi analisada e a distribuição do ácido cítrico foi expressa em termos da formação do complexo $H_3Cit(2-BuOH)_5$ na fase orgânica.

Neste estudo, foram feitas uma série de simplificações, dentre as quais destacam-se: a concentração de ácido cítrico é considerada pequena em ambas as fases, reduzindo, então, o sistema a um sistema binário; assumiu-se também que não há influência dos eletrólitos dissolvidos na atividade da água, o que simplifica a análise termodinâmica; segundo os autores não há verificação experimental desta suposição, mas é largamente aceita na literatura.

O 2-butanol é parcialmente solúvel em água na presença de ácido cítrico; a região entre as duas fases é extremamente estreita, mas este sistema, conforme dados experimentais do autor, apresenta um coeficiente de partição para o ácido cítrico por volta da unidade.

A extração com amina tem sido um excelente método de separação de ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos em solução aquosa. Segundo JUANG e CHANG (1995), devido à dificuldade, ao baixo rendimento da cristalização de ácidos e ao alto consumo de produtos químicos, causando danos ao meio ambiente, a extração com amina também tem sido recomendada como uma alternativa conveniente para o método convencional da precipitação. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com extração líquido-líquido para ácido cítrico utilizando aminas terciárias como solvente.

SMITH e PAGE, citados por WENNERSTEN (1983), foram alguns dos primeiros autores a documentar o uso das propriedades de ligação do ácido com a amina alifática terciária, utilizada como solvente na extração. O mecanismo de extração é do tipo neutralização ácido-base, portanto uma extração reativa. O ácido na fase aquosa é transferido para a fase do solvente e nesta forma um complexo com a amina. Se a amina for suficientemente insolúvel em água, a reação do complexo permanece quase que totalmente na fase do solvente.



onde *HA* corresponde ao ácido não dissociado na fase aquosa, *B* à amina na fase orgânica e *BHA* corresponde ao complexo na fase orgânica, denominado sal ou par iônico.

Neste trabalho, os autores também concluíram que as aminas terciárias são muito mais eficazes nas ligações com o ácido que as aminas secundárias e primárias; as aminas terciárias são mais estáveis, em geral menos solúveis em água que as outras, e são preferencialmente utilizadas em escala industrial. As propriedades de ligação do complexo ácido-amina aumentam com o aumento da cadeia carbônica; um ponto ótimo é encontrado na faixa de 8-10 carbonos em cadeias trialquil.

A solubilidade da amina e do complexo ácido-amina na fase refinado é um fator importante que afeta a perda do solvente e a concentração residual de solvente no produto.

Com o objetivo de modificar as propriedades físicas, como viscosidade e densidade, e aumentar a solubilidade do complexo ácido-amina na fase orgânica, evitando assim o formação de uma terceira fase também orgânica, a amina é usualmente dissolvida em um diluente orgânico, o que mostra que a escolha do diluente é um passo crucial, o qual pode afetar o processo de vários modos. A adição do diluente pode acarretar um aumento significativo de água na fase extrato, diminuindo então a eficiência da extração para a separação de ácidos orgânicos. Para a escolha do diluente, diversos parâmetros devem ser analisados; dentre eles se destacam: coeficiente de distribuição, seletividade, toxidez, baixa solubilidade em água, viscosidade e densidade baixas e estabilidade.

Em seu trabalho, WENNERSTEN (1983) também conclui que aminas alifáticas terciárias com aproximadamente 8 carbonos em cada grupo alquil têm um excelente potencial para extração do ácido cítrico.

Devido ao alto poder de extração do ácido por alquilaminas como extratante, como já comprovado em diversos trabalhos da literatura pesquisada, a dependência com o diluente é maior que em qualquer outro sistema de extração.

Esta tendência do poder de extração é ditado pela basicidade da amina. A constante de associação do próton é maior para as aminas terciárias e aumenta com o número de carbonos, apesar da natureza do meio também ter um efeito marcante na magnitude da constante de associação do próton. Como já mencionado, o diluente afeta a basicidade da amina e a estabilidade do par iônico formado na solvatação.

Vários modelos matemáticos de extração de ácidos fracos com aminas foram desenvolvidos por BÍZEK *et al.* (1992) e comparados com dados experimentais de equilíbrio do sistema ácido cítrico em solução aquosa e solução de triálquilaminas em metilisobutilcetona. Concluiu-se que os dois mecanismos sugeridos (distribuição da porção de ácido não dissociado X distribuição da porção de ácido dissociado) são equivalentes; a diferença entre os modelos consiste apenas nos valores das constantes de equilíbrio.

Assumiu-se também a existência de dois complexos ácido-amina na fase orgânica (1:1 e 2:1), sendo seus números de hidratação iguais a 4 e 1, respectivamente. A não idealidade da fase aquosa foi negligenciada na faixa de concentração de interesse. Já a não idealidade da fase orgânica foi expressa em ambos os termos de agregação e hidratação (correção exponencial usando os números de hidratação); o melhor modelo obtido levou em consideração as duas correções.

KERTEST e KING (1986), em um trabalho de revisão, tiveram o propósito de fornecer antecedentes de informações químicas, as quais são pré-requisitos para desenvolvimentos adicionais na tecnologia de extração para recuperação de ácidos provenientes da fermentação. Foram analisados 11 ácidos orgânicos, todos fracos e a maioria solúvel em água, em alguns álcoois e em outros solventes polares; entre eles se encontra o ácido cítrico, na Tabela II.6.1 pode-se observar os coeficientes de distribuição do ácido cítrico em alguns solventes.

Tabela II.6.1: Coeficientes de distribuição do ácido cítrico em diversos solventes KERTEST e KING (1986).

Solvente	K
Dietil éter	0,009
Metilisobutil cetona	0,090
Isobutanol	0,300

Apenas a porção dos ácidos não dissociada é extraída. A determinação dos dados experimentais depende muito da força do ácido. No caso de ácidos polipróticos é essencialmente a primeira constante de dissociação que determina a força do ácido, as contribuições das outras dissociações são, em geral, negligenciadas. Entretanto, ácidos monocarboxílicos são mais extraídos que ácidos di e policarboxílicos, com um número igual de átomos de carbono, devido ao aumento da afinidade com a água quando os ácidos apresentam 2 ou mais grupos funcionais. A hidrofiliidade do radical ácido também aumenta quando se tem grupos funcionais hidroxí, amino e cetona.

A diversidade da extração é devido ao tipo de reação que governa a transferência de massa, a qual depende somente do extratante ou do solvente usado. Neste trabalho, KERTEST e KING (1986) dividiram a extração dos ácidos em três categorias: (i) extração do ácido por um extratante com características de formação de ligação C-O (hidrocarbonetos, éteres, cetonas e álcoois); (ii) extração do ácido por um extratante com características de formação de ligação P-O (organofosforados) e; (iii) extração do ácido pela transferência de prótons ou pela formação do par iônico (aminas alifáticas de alto peso molecular como extratantes). Também concluíram que as aminas terciárias são os melhores extratantes para os ácidos orgânicos obtidos via fermentação.

O processo de extração com três fases, uma modificação do processo de extração com reação, foi investigado por HARTL e MARR (1993) para aplicação na separação de ácidos orgânicos também provenientes da fermentação. Neste processo, aminas foram usadas como extratantes, dissolvidas em solventes não polares, para extração de ácidos

carboxílicos, hidroxicarboxílicos e aminocarboxílicos. O trabalho foi focalizado para alguns ácidos, entre os quais se encontrava o ácido cítrico.

Este processo foi comparado com alguns outros processos de separação; extração com reação, permeação líquida em membranas e extração supercrítica. Além disso, a capacidade de extração dos ácidos provenientes de soluções sintéticas e provenientes da fermentação foram comparadas.

O processo de extração com três fases, baseado na formação de uma segunda camada orgânica durante a extração, apresentou alto aproveitamento para a maioria dos ácidos investigados. Em comparação com a extração líquido-líquido convencional, pode-se observar um aumento da seletividade de separação, e extratantes baseados em aminas forneceram uma boa separação para ácidos, mas esta técnica mostrou limitadas taxas de extração e necessita, ainda, de uma investigação adicional.

Devido à sua natureza hidrofílica, os ácidos hidroxicarboxílicos são pouco extraídos por solventes orgânicos comuns; por isso a extração reativa de soluções aquosas tem sido muito investigada. Segundo WENNERSTEN (1983) e VANURA e KUČA (1976), citado por PROCHÁZKA *et al.* (1997), trialkilaminas com 7 a 12 carbonos em cada corrente alquil, dissolvidos em vários diluentes têm sido propostos como solventes apropriados para ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos. Vários solventes, polares, doadores de próton ou elétron, podem facilitar e aumentar a extração, mas ao mesmo tempo, podem tornar a reextração do ácido mais difícil. As parafinas, solventes inertes, limitam a capacidade de formação da 3ª fase a altas concentrações de ácido na fase orgânica. Diluentes binários compostos por um solvente parafínico e um modificador ativo podem ser usados para superar estas dificuldades. De acordo com TAMADA e KING (1990), também citados por PROCHÁZKA *et al.* (1997), entre as etapas de extração e reextração, a composição do diluente pode ser modificada, a fim de promover a eficiência em ambas as etapas.

A extração do ácido cítrico em solução aquosa com trialkilaminas (TAA), uma mistura de aminas alifáticas terciárias com 7 a 9 carbonos, solubilizadas em uma mistura de 1-octanol e n-heptano, e a co-extração da água foram estudadas por BÍZEK *et al.* (1992) como uma função da concentração do ácido, da concentração da amina e da concentração do 1-octanol, a diferentes temperaturas. Neste estudo, a mistura do diluente consiste em um

solvente inerte (parafina) e um modificador ativo (1-octanol). Utilizando um modelo químico aproximado, onde assumiu-se a existência de dois complexos ácido-amina na fase orgânica, foram avaliadas as constantes de equilíbrio, entalpias e entropias de formação dos complexos. As constantes de equilíbrio total e os números de hidratação foram correlacionados com a concentração de amina e várias propriedades dos solventes misturados.

Incluindo todos os efeitos mencionados acima, formulou-se e verificou-se um modelo matemático, o qual fornece a possibilidade de otimização das variáveis de processo para a separação do ácido cítrico proveniente do caldo de fermentação (isto é, composição das fases, temperatura de extração, razão entre os volumes das fases ou taxas).

A extração foi estudada a 25, 50 e 75°C às concentrações constantes de 1-octanol e amina. Observando os resultados experimentais, conclui-se que a extração do ácido cítrico em solução aquosa com TAA em 1-octanol/n-heptano aumenta tanto com o aumento da concentração de amina quanto com o aumento da concentração do 1-octanol e, como era de se esperar, diminui com o aumento da temperatura. A distribuição pode ser entendida como uma interação entre a parte não dissociada do ácido em solução aquosa com a amina na fase orgânica.

PROCHÁZKA *et al.* (1994) em seu estudo, mediram dados de equilíbrio da extração dos ácidos: láctico, málico e cítrico, em um sistema de solução aquosa com triálquilamina diluída na mistura de 1-octanol/n-heptano, a temperaturas de 25, 50 e 75°C. Vários modelos matemáticos de complexidade diferentes foram construídos e comparados. Os melhores modelos supõem a formação de três complexos ácido-amina e a não idealidade da fase orgânica. A dissociação e a não idealidade da fase aquosa não foram consideradas na ocorrência do melhor modelo, pois na comparação dos modelos pode-se observar que tais efeitos são muito pequenos. Os efeitos da temperatura e da composição do solvente no equilíbrio da extração foram estudados.

A reação de formação dos complexos ácido-amina é exotérmica e, aparentemente, as constantes de formação do complexo e da extração decrescem com o aumento da temperatura; em geral, a extração é promovida a baixas temperaturas. A variação da concentração do diluente influencia a formação dos complexos ácido-amina na fase orgânica e a interação entre os complexos formados e os diluentes. PROCHÁZKA *et al.*

(1994) assumiram que as reações entre o ácido e a amina ocorrem na fase orgânica, e apenas as moléculas de ácido não dissociadas participam na reação de formação dos complexos.

As simplificações das variáveis do modelo básico foram consideradas e mutuamente comparadas de acordo com os dados experimentais. Em todos os casos, a dissociação e a não idealidade da fase aquosa também foram desprezadas.

Em continuação a este trabalho, PROCHÁZKA *et al.* (1997) mediram dados de equilíbrio nos sistemas de soluções aquosas de ácido cítrico e soluções de triaquilamina em diluentes binários, contendo clorofórmio ou metilisobutilcetona como modificadores; o *n*-heptano foi utilizado novamente como componente inerte. Os resultados experimentais foram correlacionados usando modelos similares aos usados no estudo anterior (PROCHÁZKA *et al.* (1994)), onde o 1-octanol foi usado como modificador.

Recentemente, a utilização de triglicerídeos e óleos vegetais para recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas tem sido largamente estudado devido a não toxicidade destes compostos. Deste ponto de vista, a utilização destes compostos na recuperação de substâncias utilizadas nas indústrias farmacêutica e alimentícia se torna bastante interessante.

WELSH e WILLIAMS (1989) testaram diversos tipos de óleos vegetais como óleos de milho, de canola, de oliva e outros, como extratantes para recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas. Álcoois de cadeia curta e ácidos orgânicos apresentaram uma baixa recuperação, com baixos coeficientes de distribuição. A maioria dos ésteres, aldeídos e compostos aromáticos testados apresentaram uma recuperação bastantes satisfatória.

BAHADUR *et al.* (1999), mediram os coeficientes de partição entre tricaprilina e água para 7 clorobenzenos entre 5 e 45°C. Estes valores foram comparados aos dados da literatura para coeficientes de partição para octanol-água e trioleína-água. A solubilidade mútua entre a tricaprilina-água é menor que octanol-água, menos volátil que octanol, sendo que um triglicerídeo estruturalmente similar aos lipídios. A tricaprilina é mais fácil de se purificar que a trioleína, devido à massa molecular menor, e é facilmente analisada por cromatografia gasosa.

AL-SAHHAF e KAPETANOVIC (1997) concluíram em seus estudos que, em sistemas aquosos binários, o equilíbrio líquido-líquido é determinado por forças intermoleculares, predominantemente pontes de hidrogênio. A adição de um sal nestes sistemas forma forças iônicas que alteram o equilíbrio. As moléculas de água que hidratam os íons se tornam indisponíveis para a solução não eletrolítica.

Diversos trabalhos estudam a importância do estudo do efeito da adição de sais em processos de recuperação e purificação de produtos biológicos como, proteínas, enzimas e outros. SARAVANAN e SRINIVASAN (1985) relataram que o efeito “*salting out*”, já conhecido há muitos anos, pode ser aplicado com bastante sucesso no processo de extração por solventes, com o objetivo de aumentar a recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas.

Quando um sal é adicionado a uma solução aquosa de não eletrólitos, ocorre uma mudança no coeficiente de atividade do não eletrólito. O aumento no coeficiente de atividade é chamado de “*salting out*”, enquanto que uma diminuição no mesmo se denomina “*salting in*”. De acordo com ROTHMUND (1925), citado por SHAH e TIWARI (1981), o efeito “*salting out*” ocorre devido à remoção efetiva das moléculas de água do seu papel de solvente, segundo a teoria de hidratação. Este efeito ocorre devido à orientação preferencial das moléculas de água ao redor dos íons salinos. O número de hidratação dos íons é a quantidade de moléculas de água ligadas a cada íon salino. Apesar de apresentar bons resultados quando aplicada para soluções aquosas de não eletrólitos apolares, esta teoria falha na explicação da ampla variação nos números de hidratação obtidos a partir do efeito “*salting out*” com não eletrólitos diferentes.

Na teoria eletrostática, o efeito do sal é explicado com base na alteração da constante dielétrica da solução. Diversos trabalhos têm se baseado no estudo de equações para o coeficiente de atividade de não eletrólitos em soluções salinas diluídas. Tais equações consideram que o efeito “*salting out*” deverá ocorrer se a constante dielétrica da solução não eletrolítica for menor que a constante dielétrica da água, do contrário ocorrerá o efeito “*salting in*”. O logaritmo do coeficiente de atividade é assumido como sendo uma função linear da força iônica.

No conceito de pressão interna, citado no trabalho de SHAH e TIWARI (1981), a contração do volume total que ocorre na adição do sal à água pode ser imaginada como

sendo uma contração do solvente; esta contração torna mais difícil a introdução de uma molécula de não eletrólito, resultando no efeito “*salting out*”. No efeito “*salting in*” ocorre o contrário, um aumento no volume total com a adição do sal.

Na literatura, pôde-se encontrar alguns estudos de dados de equilíbrio líquido-líquido na presença de sal para alguns ácidos orgânicos mas, até o presente momento nenhum estudo foi feito relatando o efeito “*salting out*” em sistemas com ácido cítrico.

Uma avaliação crítica dos dados da literatura para os sistemas de extração convencionais foi feita por KERTEST e KING (1986), indicando que álcoois, cetonas e éteres são relativamente ineficientes para a recuperação de ácidos em soluções aquosas diluídas, encontradas na maioria dos caldos de fermentação. Assim, um bom ponto de partida para o desenvolvimento de um novo processo de recuperação por extração de ácidos carboxílicos fracos provenientes da fermentação, deve ser a identificação de um novo e mais poderoso extratante, como alguns organofosforados e aminas alifáticas. Os dados avaliados e revistos neste trabalho demonstram que extratantes compostos abrem novas possibilidades na recuperação de ácidos orgânicos provenientes de uma gama de soluções, incluindo caldos de fermentação, efluentes líquidos, etc.

As aminas realmente são excelentes extratantes para ácidos orgânicos como pôde-se observar em diversos trabalhos da literatura. A extração com as aminas apresentam elevados coeficientes de distribuição para o ácido cítrico como relatado por WENNERSTEN (1983), segundo o qual a extração do ácido cítrico com Alamina 366 + nitrobenzeno como solvente à 25 °C tem um coeficiente de distribuição de 97,6. O valor do coeficiente de distribuição é uma função da polaridade do diluente da amina e de sua habilidade de formar ligações de hidrogênio, com foi expresso pelos parâmetros de solubilidade dados por HANSEN (1967), citado por WENNERSTEN (1983).

Como grande parte da produção do ácido cítrico é voltada para a indústria alimentícia e, devido à toxidez das aminas, à dificuldade analítica dos sistemas com aminas e devido ao seu estudo como extratante para ácidos orgânicos estar sendo exaustivamente estudado, optou-se neste trabalho pelo estudo de solventes compostos diferentes, de menor toxidez e com métodos de quantificação mais conhecidos, como a utilização de triglicerídeos, óleos vegetais; e no estudo de sistemas com o efeito “*salting out*”.

Foram selecionados alguns álcoois (2-Butanol, n-Butanol e 1-Hexanol) para montagem dos sistemas ternários mas, como já mencionado, os solventes puros não são bons extratantes para o ácido. Devido a isto, foram montados sistemas quaternários onde um quarto componente (como a tricaprilina, óleo de milho e NaCl) foi adicionado, com o objetivo de melhorar as características dos sistemas ternários; bem como aumentar a região de duas fases, sem prejudicar o coeficiente de distribuição do ácido.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais:

III.1.1. Reagentes

- Ácido Cítrico monohidratado p.a. (Merck, min. 99,5%)
- Ácido Cítrico monohidratado p.a. (Sigma Aldrich, min. 99,0%)
- Tricaprilina (Sigma, 97-98%)
- Álcool Metílico p.a. (Merck, min. 99,8%)
- Clorofórmio p.a. (Merck, min. 99,9%)
- Álcool n-Butílico p.a. (Merck, min. 99,5%)
- Álcool 2-Butílico p.a. (Merck, min. 99,5%)
- Álcool 1-Hexílico p.a. (Sigma Aldrich, min. 98,0%)
- Álcool Isopropílico p.a. (Merck, min. 99,5%)
- Etanol Hidratado 96% (Merck, 93,8-95,6%)
- Hidróxido de Sódio p.a. (Merck, min. 99,5%)
- Água Destilada e Deionizada
- Óleo de Milho Comercial (Mazola, 100%)
- Solução de Karl Fischer (Merck, min. 5mg H₂O/ml)

III.1.2.Equipamentos:

- Banho Termostático Digital (PolyScience)
- Banho Termostático Digital (Paar Physica, Viscoterm VT2)
- Agitador magnético sem Aquecimento (PEMEM, modelo AMA 18)
- Agitador magnético com Aquecimento (FISATOM, modelo 752A)
- Termômetro Padrão $-10/+50^{\circ}\text{C}$ (Incoterm, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
- Termômetro Padrão $-10/+50^{\circ}\text{C}$ (Cole Parmer, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
- Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido (Suprilab)
- Titulador Karl Fischer (Methohm, modelo Titrino 701 KF)
- Estufa de Secagem e Esterilização, Circulação Mecânica (FANEM, modelo 320-SE)
- Balança Analítica Eletrônica (Sartorius, modelo A200 S)
- Bureta Automática (Metrohm, modelo 715 Dosimat)
- Eletrodo de AgCl (Analion, modelo V620)
- Potenciômetro (Cole Parmer, modelo 5986-50)
- Deionizador de Água Milli-Q Academic (Millipore, modelo A10)
- Cromatógrafo Gasoso com integrador adaptado (Varian, modelo CG 3400)
- Seringas plásticas (Becton Dickinson, 10 ml)

III.1.3. Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido:

A Célula de Equilíbrio foi construída de acordo com SILVA (1997), como pode-se observar na Figura III.1.3.1.

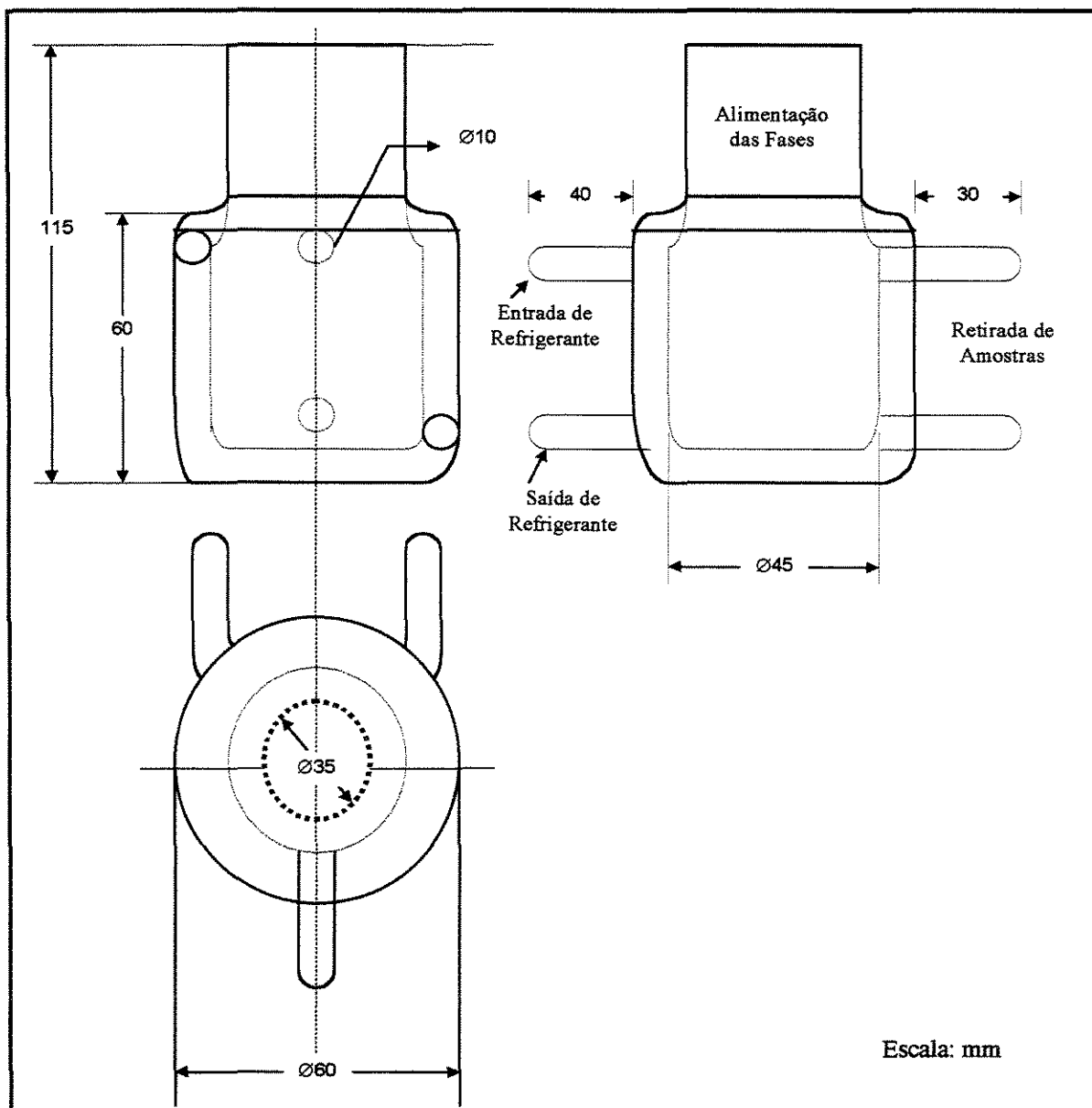


Figura III.1.3.1: Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido.

Com o objetivo de permitir a visualização das duas fases líquidas, a célula foi construída de vidro pirex com um volume interno de aproximadamente 60 ml, com duas saídas laterais para a retirada das amostras das duas fases formadas. O encamisamento permite a circulação da água termostatzada proveniente do banho, que tem a finalidade de manter a temperatura constante no interior da célula. O contato entre as duas fases fez-se por agitação, para a qual utilizou-se barra e agitador magnéticos.

III.2. Métodos:

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, portanto, não houve necessidade de caracterização prévia. A pureza da tricaprilina utilizada foi verificada por CHUMPITAZ *et al.* (1999), por análises cromatográficas obtendo uma pureza de 97.6%.

Na determinação dos dados de equilíbrio, a quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir a existência de duas fases e, manter o volume das fases aproximadamente igual, a fim de que a interface estivesse próxima à metade da célula, na região entre os pontos de retirada da amostra, facilitando a retirada das mesmas sem grandes perturbações no equilíbrio.

Inicialmente, a célula foi conectada no banho termostático e as quantidades dos componentes foram pesadas na balança analítica e introduzidos na célula. Mediu-se a temperatura diretamente na solução, sendo o termômetro conectado à tampa, como pode-se observar na Figura III.2.1.

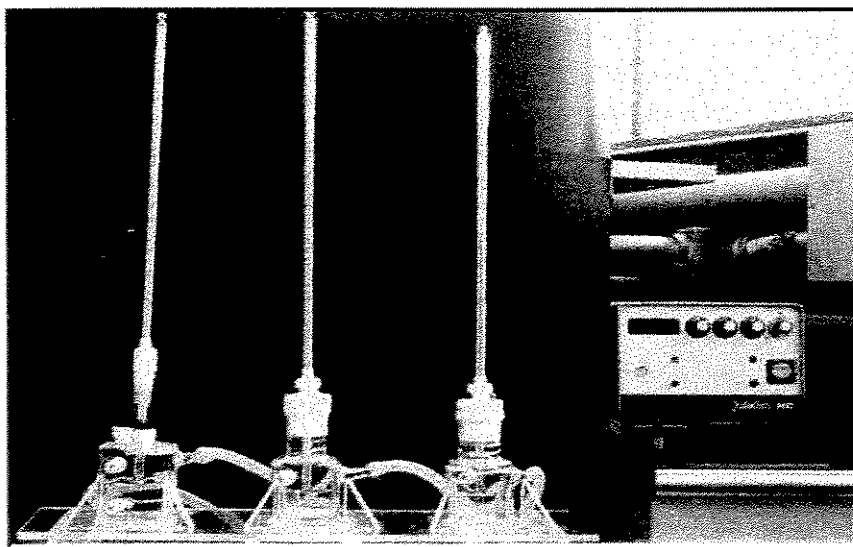


Figura III.2.1: Sistema para a determinação de três linhas de amarração à uma mesma temperatura, MONNERAT (1994).

Com o objetivo de promover o contato entre as fases, a mistura de cada célula foi agitada vigorosamente com o agitador magnético por um tempo mínimo de 30 minutos, tempo suficiente para completa homogeneização dos componentes. O tempo de decantação necessário para a separação das fases e o estabelecimento do equilíbrio foi de no mínimo 12 horas. Atingido o equilíbrio, com as duas fases límpidas e transparentes e com a interface

bem definida, retirou-se de 8-10 ml de amostra de cada fase utilizando-se seringas plásticas de 10 ml. As amostras da fase superior foram retiradas primeiro que as amostras da fase inferior, facilitando, assim, a coleta das mesmas.

III.3. Análises

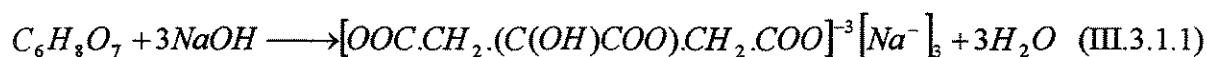
Durante o trabalho, foram estudados sistemas ternários e quaternários. O ácido cítrico foi determinado por titulação ácido-base em todos os sistemas estudados. Na quantificação de água, a titulação Karl Fischer e cromatografia gasosa foram utilizadas. A concentração de álcool foi determinada por evaporação e por cromatografia gasosa. A concentração do quarto componente (tricaprilina ou NaCl) foi determinada por gravimetria. Todas as análises foram feitas em duplicatas, visando minimizar o erro experimental e os desvios padrões médios foram: 0.12% para o ácido cítrico, 0.03% para o álcool, 0.10% para o sal, 0.12% para a tricaprilina e 0.03% para a água.

III.3.1. Concentração de Ácido Cítrico

A quantidade de ácido cítrico foi determinada pelo método para macro análises citado por TIWARI e SHARMA (1970), tendo o ponto final da titulação sido determinado tanto pela viragem do indicador quanto por titulação potenciométrica.

A concentração do ácido cítrico na fase orgânica foi determinada da seguinte forma: em um bécher de 150 ml, adicionou-se aproximadamente 1,0 g de amostra, 50 ml de álcool etílico 96% previamente neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio e 2,0 ml de solução de fenolftaleína. Com vigorosa agitação titulou-se contra solução etanólica padrão de hidróxido de sódio 0,1 N. Pequenas quantidades conhecidas de solução foram adicionadas anotando-se o valor da força eletromotriz a cada adição até a viragem do indicador.

A reação ácido-base é:



A concentração de ácido é calculada segundo a seguinte fórmula:

$$\% \acute{A}c. = \frac{(Vol_{NaOH} (l) \cdot padr\tilde{a}o_{NaOH} M_{\acute{a}cido} (g / g mol)) / 3}{m_{amostra} (g)} \quad (III.3.1.2)$$

O volume da solução titulante (solução etanólica padrão de NaOH) foi calculado segundo o resultado da titulação potenciométrica, pois trata-se de um valor mais preciso do que aquele utilizando o volume da viragem do indicador (incolor – rosa).

Com os dados da titulação potenciométrica foram construídos gráficos da força eletromotriz (mV) em função do volume de titulante, para a obtenção do volume de titulante no ponto de equivalência. Tais curvas apresentam um ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação (ponto de equivalência). Pode-se determinar este ponto com precisão pois o mesmo corresponde ao zero entre o ponto máximo (positivo) e mínimo (negativo) da curva que representa a derivada segunda da força eletromotriz em relação ao volume versus o volume da solução titulante. As curvas da titulação potenciométrica e as respectivas derivadas para um exemplo típico se encontram representadas nas Figuras III.3.1.1, III.3.1.2 e III.3.1.3.

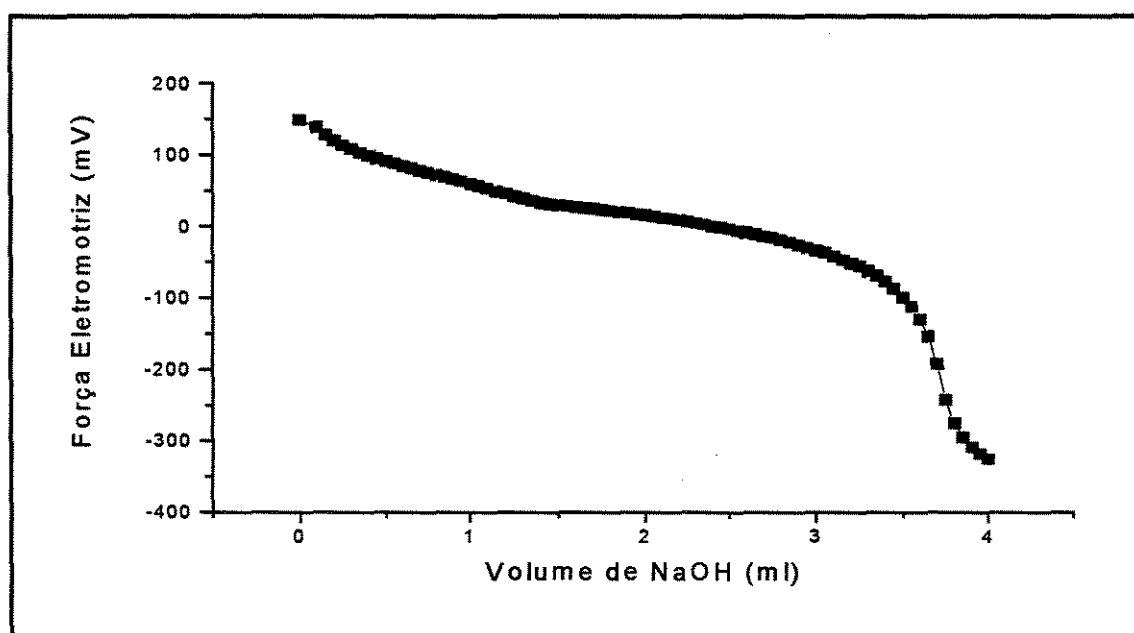


Figura III.3.1.1: Curva da titulação potenciométrica do ácido cítrico (mV x V_{NaOH}).

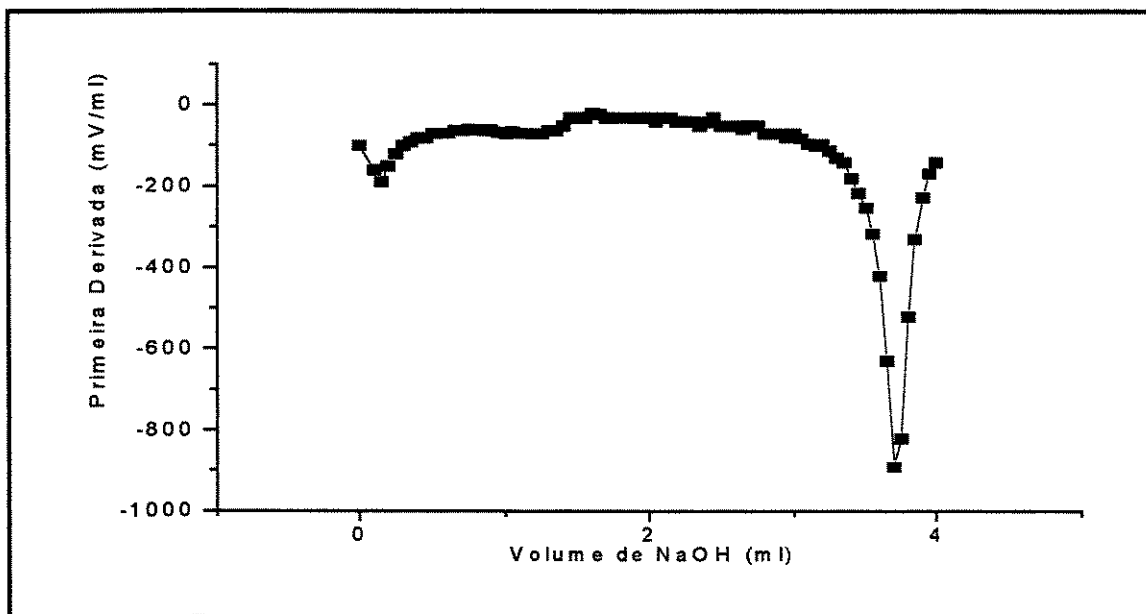


Figura III.3.1.2: Curva da derivada primeira da Força Eletromotriz em função do volume de solução etanólica de NaOH.

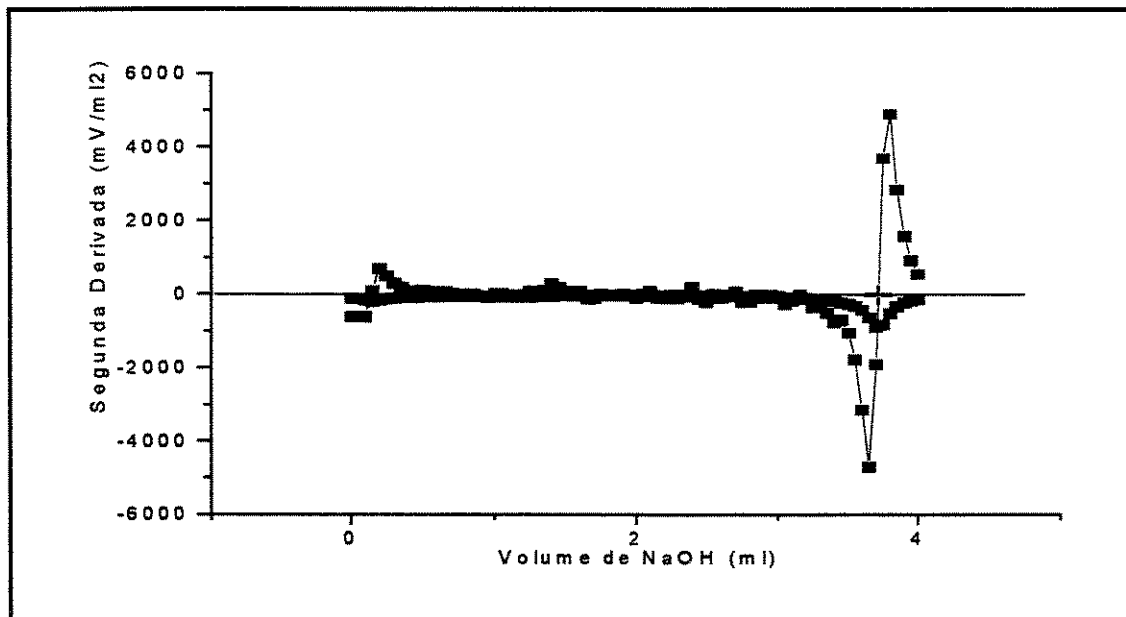


Figura III.3.1.3: Curva das derivadas primeira e segunda da Força Eletromotriz em função do volume de solução etanólica de NaOH.

A concentração do ácido cítrico na fase aquosa foi determinada de maneira similar à determinação na fase orgânica: aproximadamente 1,0 g de amostra, 50 ml de água mQ, 2-3 gotas de solução de fenolftaleína foram adicionados em um bécher de 150 ml e,

titulados contra solução aquosa padrão de hidróxido de sódio 0,1 N com vigorosa agitação. Pequenas quantidades conhecidas da solução titulante foram adicionadas, anotando-se o pH a cada adição até a viragem do indicador. A titulação potenciométrica foi feita em pH, diferente da fase orgânica, devido à faixa de pH em meio etanólico ser diferente da de meio aquoso.

Com os dados da titulação foram construídos gráficos do pH em função do volume de titulante para a obtenção do volume de titulante no ponto de equivalência. Estas curvas também apresentam um ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação (ponto de equivalência). Determinou-se, então, este ponto com precisão pelo zero da curva que representa a derivada segunda do pH em relação ao volume versus o volume da solução titulante. As curvas da titulação potenciométrica e as respectivas derivadas para um exemplo típico estão representadas nas Figuras III.3.1.4, III.3.1.5 e III.3.1.6.

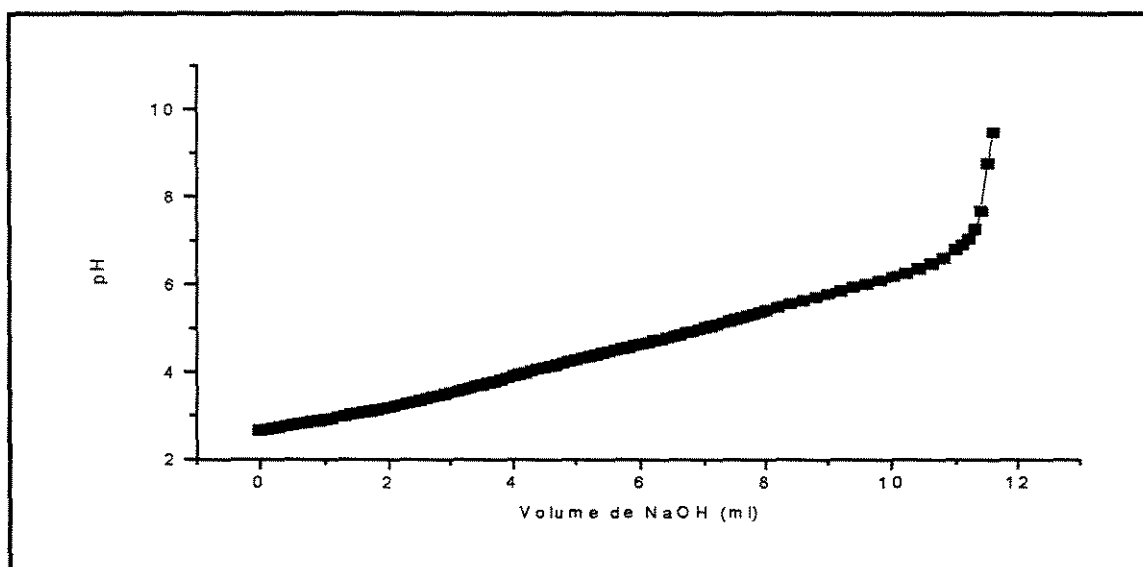


Figura III.3.1.4: Curva da titulação potenciométrica do ácido cítrico (pH x V_{NaOH}).

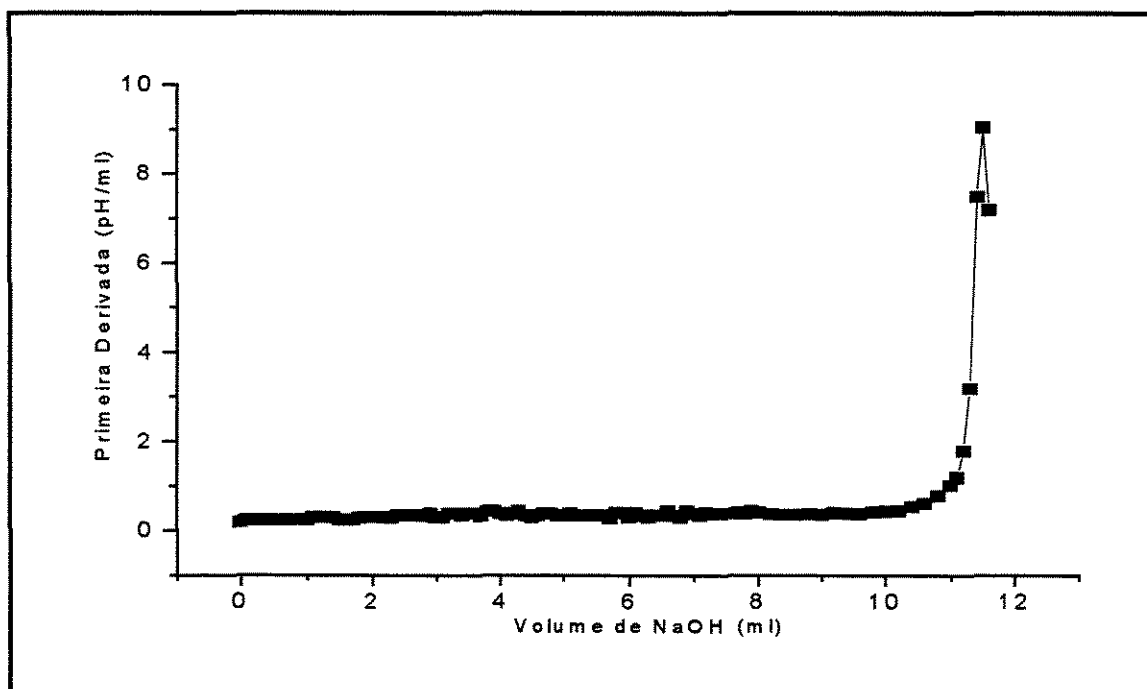


Figura III.3.1.5: Curva da derivada primeira do pH em função do volume de solução aquosa de NaOH.

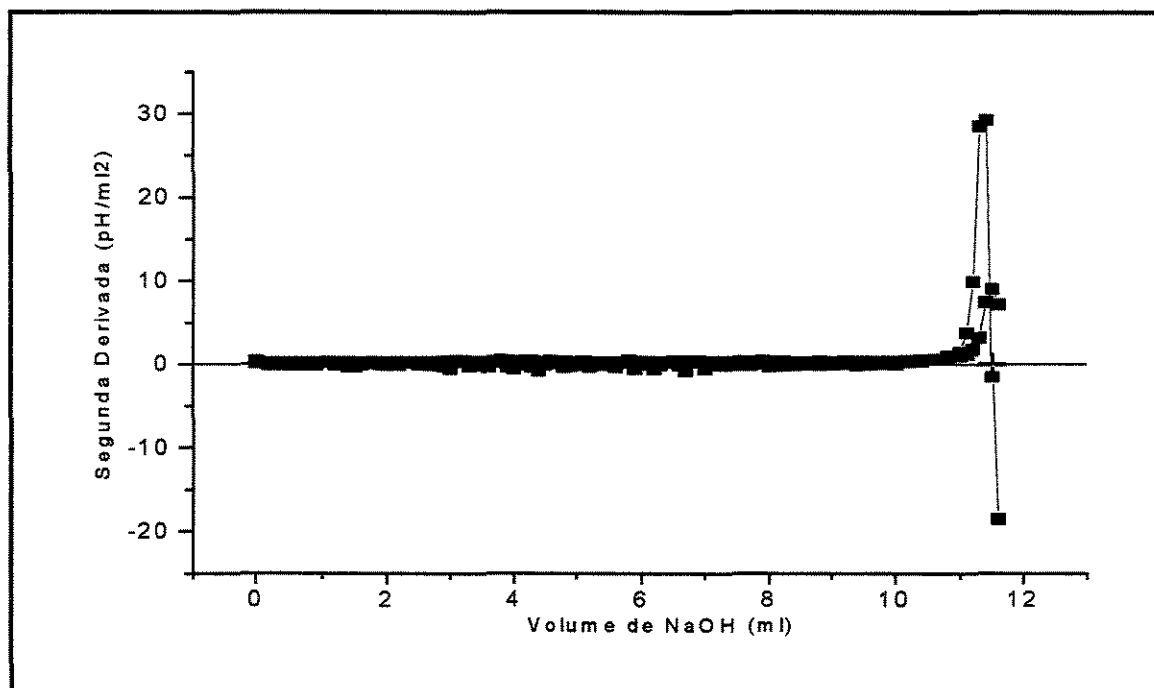


Figura III.3.1.6: Curva das derivadas primeira e segunda do pH em função do volume de solução aquosa de NaOH.

III.3.2. Concentração de Água:

Inicialmente, a quantidade de água foi determinada por titulação Karl Fischer, utilizando-se um titulador automático da Methohm, modelo Titrino 701 KF. Este método permite a determinação de pequenas concentrações de água.

Foram analisadas amostras de cada fase com massas diferentes e as análises foram feitas até convergência dos resultados. Os solventes utilizados foram metanol anidro e uma mistura de metanol anidro e clorofórmio (4:1); a mistura de metanol:clorofórmio foi utilizada em sistemas que apresentaram algum componente oleoso, como a tricaprilina, conforme instruções do manual do equipamento.

O título do reagente Karl Fischer foi determinado no início de cada dia de análise. O título do metanol ou de qualquer outro solvente utilizado é determinado automaticamente pelo condicionamento do equipamento. O cálculo da concentração de água também é feito automaticamente pelo equipamento segundo a equação abaixo:

$$\%Água = \left(\frac{Vol\ KF_{utilizado} \cdot Titulo_{KF}}{m_{amostra}} \right) \cdot 100 \quad (III.3.2.1)$$

Como já mencionado, este método analítico permite a determinação de pequenas concentrações de água. Na fase aquosa, onde tem-se mais de 80% em massa de água, os resultados não foram satisfatórios e muitas flutuações foram obtidas.

Para uma primeira avaliação dos dados experimentais de concentração de água, os resultados de solubilidade mútua dos sistemas água – diferentes álcoois (linha de amarração da base dos ternários respectivos) foram comparados com aqueles apresentados no DECHEMA (GMEHLING e ONKEN, 1977), como se pode observar na Tabela III.3.2.1, a seguir.

Tabela III.3.2.1: Comparação dos resultados obtidos por Karl Fischer (da linha de amarração de base) com GMEHLING e ONKEN (1977), sendo que $X_{\text{água}}$ corresponde à fração molar de água na fase aquosa (FA) e na fase orgânica (FO), a 25°C.

Sistema	KARL FISCHER		DECHEMA		% Desvio padrão	
	$X_{\text{água}}$		$X_{\text{água}}$			
	FA	FO	FA	FO	FA	FO
água/ác. cítrico/ 2-butanol	0,95530	0,69740	0,94740 ⁽¹⁾	0,69000 ⁽¹⁾	0,56	0,52
água/ác. cítrico/ n-butanol	0,97630	0,51020	0,98203 ⁽²⁾	0,51784 ⁽²⁾	0,41	0,54
água/ác. cítrico/ 1-hexanol	1,00000	0,30680	0,99896 ⁽³⁾	0,29000 ⁽³⁾	0,07	1,19

onde: (1) TIMMERMANS J., Z. Phys. Chem., (Leipzig) 58(1907) 129;

(2), (3) FUEHNER H., Ber. Disch. Chem. Ges., 57(1924) 510.

Todas as análises para quantificação da água foram refeitas pelo método de cromatografia gasosa, para a qual foi utilizado um cromatógrafo Varian CG 3400. O detector de condutividade térmica (TCD) foi usado, com uma coluna de inox (1 m x 1/8") empacotada com Porapak-Q 80/100 a uma temperatura de 180°C, o injetor a 240°C, o detector a 260°C e com a temperatura do filamento de 280°C. A taxa de gás hélio utilizada foi de 30 ml/min.

Como a maioria das amostras injetadas continham ácido cítrico, optou-se pelo emprego de uma pré-coluna de inox vazia, em série com a coluna empacotada de Porapak-Q, para a deposição do ácido, já que o mesmo se mantém sólido à temperatura da coluna, evitando, assim, contaminação e/ou entupimento da coluna principal.

Nas análises foram obtidos dois picos, o primeiro correspondente à água (com um tempo de retenção menor) e, o outro correspondente ao álcool, como pode ser observado em um cromatograma típico apresentado a seguir.

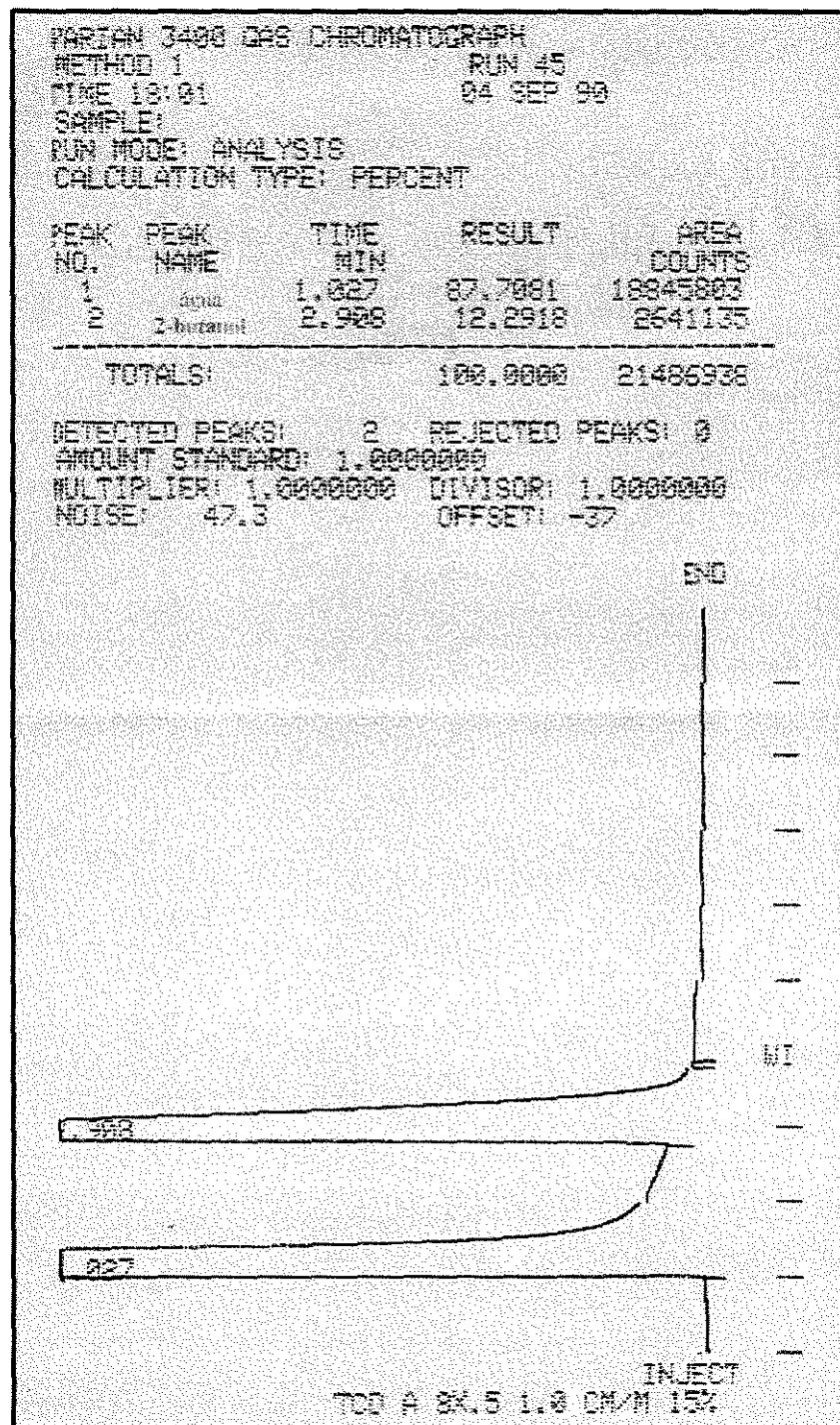


Figura III.3.2.1: Exemplo de cromatograma obtido no integrador do cromatógrafo Varian CG 3400.

Como as análises são quantitativas, optou-se pelo método de calibração externa, tendo sido construídas diferentes curvas de calibração para os sistemas: Água/ 2-Butanol, Água/ n-Butanol, e Água/ 1-Hexanol, todas com coeficientes de correlação maiores que 0,99 como pode-se observado no Apêndice A.

No sistema com Água/ 1-Hexanol, devido à grande região de duas fases, foi necessária a adição de um terceiro componente utilizado como diluente (álcool isopropílico), com o objetivo de diminuir a região de duas fases, facilitando assim a montagem de pontos mais espaçados na curva de calibração.

Da mesma forma, os resultados da linha de base obtidos por cromatografia foram comparados com DECHEMA (GMEHLING e ONKEN, 1977) e são apresentados na Tabela III.3.2.2.

Tabela III.3.2.2: Comparação dos resultados obtidos por cromatografia (da linha de amarração de base) com o DECHEMA, sendo que $X_{\text{água}}$ corresponde à fração molar de água na fase aquosa (FA) e na fase orgânica (FO), a 25°C.

	Cromatografia		DECHEMA		% Desvio padrão	
	X _{água}		X _{água}			
Sistema	FA	FO	FA	FO	FA	FO
água/ác. cítrico/ 2-butanol	0,94740	0,72720	0,94740 ⁽¹⁾	0,69000 ⁽¹⁾	0,00	2,63
água/ác. cítrico/ n-butanol	0,98300	0,54510	0,98203 ⁽²⁾	0,51784 ⁽²⁾	0,07	1,93
água/ác. cítrico/ 1-hexanol	1,00000	0,09800	0,99896 ⁽³⁾	0,29000 ⁽³⁾	0,07	13,58

onde: (1) TIMMERMANS J., Z. Phys. Chem., (Leipzig) 58(1907) 129;

(2), (3) FUEHNER H., Ber. Disch. Chem. Ges., 57(1924) 510.

Comparando-se as duas Tabelas III.3.2.1 e III.3.2.2 pode-se concluir que a cromatografia apresentou melhores resultados na determinação de concentração de água na fase aquosa e, na fase alcoólica o método de titulação Karl Fischer representou melhor os sistemas. Portanto, optou-se por utilizar os dois métodos analíticos na determinação dos dados de equilíbrio, cromatografia gasosa na fase aquosa e titulação Karl Fischer na fase alcoólica.

Nos sistemas quaternários com sal (NaCl), todas as análises de quantificação de água e de álcool em ambas as fases, aquosa e orgânica, foram feitas por cromatografia. Os resultados obtidos na cromatografia foram muitos bons, não apresentando flutuações.

Acredita-se que a estocagem das amostras tenha interferido nas análises cromatográficas, o que explica a incoerência dos resultados pois, teoricamente a

cromatografia gasosa deveria apresentar bons resultados para a determinação da concentração de água em ambas as fases.

Como mencionado anteriormente, a concentração de água nas amostras foi determinada inicialmente por titulação Karl Fischer, com exceção dos sistemas quaternários com sal, método que não apresentou bons resultados para a quantificação da água na fase aquosa devido à grande concentração de água na mesma. As amostras foram então congeladas para melhor preservação. As análises cromatográficas foram feitas algum tempo depois, e as mesmas amostras foram então descongeladas e analisadas. A maioria das fases alcoólicas a serem analisadas apresentaram a formação de duas fases após o descongelamento o que, dificultou a homogeneização do meio para as análises cromatográficas. Pode ter ocorrido alguma degradação das amostras das fases orgânicas durante a estocagem e/ou alguma evaporação dos álcoois.

Nos sistemas quaternários com sal este problema não ocorreu pois, os sistemas foram montados e as análises cromatográficas foram feitas imediatamente após a retirada das amostras, não apresentando então estocagem das mesmas.

III.3.3. Concentração de Álcool

Nos sistemas ternários, a quantificação de álcool na fase alcoólica foi determinada por balanço de massa. Inicialmente, foram determinadas a concentração de água por titulação Karl Fischer na fase orgânica e por cromatografia gasosa na fase aquosa e a concentração de ácido cítrico por titulação ácido-base, obtendo-se, assim, a concentração do álcool por diferença.

Nos sistemas quaternários com tricaprilina, a concentração de álcool na fase orgânica foi obtida por evaporação em estufa com circulação mecânica à temperatura de 60 °C, até peso constante, e a diferença de peso após a operação foi considerada como sendo a quantidade de água+álcool. Um procedimento similar, utilizando estufa à vácuo a temperatura de 45 °C, foi adotado por RIUS e CRESPI (1951), citado por MONNERAT (1994).

Pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra em placas de petri devidamente limpas e secas. Após pesagem inicial, as placas permaneceram na estufa a 60 °C por no mínimo 3 horas e, então, deu-se a primeira pesagem. As placas retornaram à estufa por mais 30 minutos e pesou-se novamente. Este procedimento se repetiu até que a remoção de álcool e água fosse considerada completa, o que ocorreu quando a massa do conjunto (placa + não voláteis) permaneceu constante após três ou quatro pesagens consecutivas. Pode-se, então, determinar a concentração de água+álcool pela seguinte equação:

$$\%Água + Solvente = \left(\frac{m_{inicial} - m_{sec a}}{m_{amostra}} \right) \cdot 100 \quad (III.3.3.1)$$

Como a concentração de água na fase orgânica foi determinada por titulação Karl Fischer, como já mencionado, pode-se, então, determinar a concentração de álcool por subtração desta concentração de água da concentração de água+álcool.

$$\%Álcool = \%Água + Solvente - \%Água \quad (III.3.3.2)$$

Na fase aquosa, optou-se pela cromatografia gasosa para determinação das concentrações de água e álcool em cada amostra, como mencionado no item anterior (III.3.2).

Nos sistemas com a presença de sal, todas as medidas de concentração de álcool, em ambas as fases foram feitas por cromatografia, pois as análises apresentaram bons resultados, como citado também em (III.3.2).

III.3.4. Concentração de Triglicerídeo

A concentração de Tricaprilina nos sistemas quaternários foi determinada por gravimetria com a evaporação dos voláteis, conforme o método de evaporação citado no item anterior (III.3.3). Sabendo-se a concentração de ácido em ambas as fases, determinada por titulação ácido-base, pode-se determinar a concentração de tricaprilina por diferença da concentração de ácido cítrico na parte da amostra não volátil a 60° C.

III.3.5. Concentração de Sal

A quantificação de sal (NaCl) também foi determinada por gravimetria, conforme o método de evaporação citado no item anterior (III.3.3). Conhecendo-se a concentração de ácido cítrico em ambas as fases, segundo procedimento do item III.3.1, a concentração de sal foi determinada por diferença.

CAPÍTULO IV – DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Inicialmente foram selecionados alguns solventes mencionados na literatura para montagem dos sistemas (Ácido Cítrico/ Água/ Solvente) e determinação dos dados experimentais. Foram avaliados 9 diferentes sistemas, dos quais 3 foram montados com solventes simples (sistemas ternários) e, para os demais sistemas, foram utilizados solventes compostos (sistemas quaternários).

IV.1 – Diagramas de Equilíbrio

Os solventes simples avaliados foram dois álcoois de cadeia curta, 2-Butanol, n-Butanol e um álcool de cadeia intermediária, o 1-Hexanol. Os solventes compostos foram misturas de 2-Butanol + Tricaprilina, 2-Butanol + Óleo de Milho e n-Butanol + Tricaprilina. Também foram estudados três sistemas com efeito “*salting out*”, empregando-se três diferentes concentrações de sal (NaCl) adicionadas ao sistema com 2-Butanol como solvente.

Pela literatura, sabe-se que o 2-Butanol apresenta um coeficiente de distribuição do ácido cítrico em torno da unidade. Portanto, dentre os solventes simples, seria um dos mais apropriados se não formasse uma região de duas fases muito estreita; portanto, a tricaprilina foi adicionada ao sistema, formando um sistema quaternário, com o intuito de melhorar a região de duas fases e não diminuir muito o coeficiente de distribuição, melhorando também a seletividade do solvente; o mesmo foi feito com os sistemas com n-Butanol para comparação.

A adição do sal no sistema com 2-butanol (5, 10 e 15% de NaCl) como solvente também foi feita com o intuito de melhorar a sua seletividade, devido ao efeito de “*salting out*” dos eletrólitos. Com o aumento da seletividade, um aumento no coeficiente de distribuição e um aumento na região de duas fases é esperado.

Na montagem das células do sistema quaternário com 15% NaCl ocorreu uma pequena precipitação de sólido, devido à alta concentração de sal no meio causando saturação, formando então um sistema de equilíbrio líquido-líquido-sólido. Acredita-se que o sólido em equilíbrio fosse somente NaCl devido à alta solubilidade do ácido cítrico no

meio. A precipitação do sal apresentou um valor muito pequeno, quase não interferindo no balanço de massa do sistema.

Foram montados sistemas quaternários do tipo Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Óleo de Milho a 25°C. A adição do óleo de milho comercial no sistema ternário com 2-Butanol também teve como objetivo um aumento na região de duas fases e na seletividade, esperando-se um comportamento similar aos sistemas quaternários com tricaprilina. O óleo de milho apresenta uma baixa toxidez, e um custo menor que a tricaprilina, baixando então o custo industrial.

Na montagem das células de equilíbrio deste sistema foi observada a formação de mais de duas fases, nas células com 0 e 2% de ácido cítrico formaram-se três fases (aquosa, orgânica e oleosa) e na célula com 4% de ácido formou-se quatro fases. Não foi possível a retirada de amostras das fases para análise pois, as células de equilíbrio apresentam apenas dois pontos de retirada, devido a isto não foi possível determinar as fases na célula onde houve a formação de quatro fases. Foram então feitos testes de solubilidade do óleo de milho no 2-butanol a 25°C, concluindo-se ser alta a solubilidade mútua entre os dois componentes, mas à medida que a água foi adicionada no meio, ocorre inicialmente a formação de duas fases e com o aumento de concentração de água ocorre a formação de três fases (Figura IV.1.1).

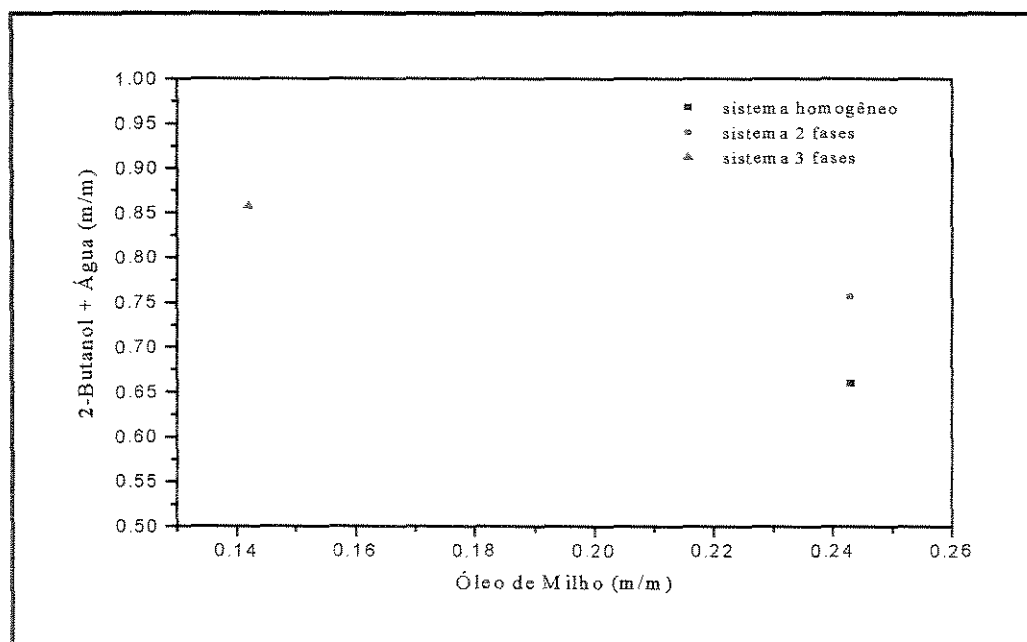


Figura IV.1.1: Teste de solubilidade a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Óleo de Milho.

Apesar das características interessantes do sistema Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Óleo de Milho, devido à formação de mais de duas fases, o estudo do mesmo tornou-se difícil e deixado para trabalhos futuros.

Foram, então, determinados os diagramas de equilíbrio para os sistemas de interesse, todos obtidos a 25°C. Determinou-se, em média, 5 linhas de amarração para cada sistema. Os sistemas ternários com 2-Butanol, n-Butanol e 1-Hexanol apresentam 4, 6 e 4 linhas de amarração, respectivamente. Os sistemas quaternários com tricaprilina apresentam 7 linhas de amarração cada um e os quaternários com sal apresentam 5 linhas de amarração cada, totalizando 50 linhas de amarração.

A composição dos sistemas estudados, assim como a simbologia adotada, foram apresentadas na forma de tabelas. Os diagramas de equilíbrio foram representados em coordenadas retangulares, sob a forma de eixos cartesianos, com suas tabelas contendo as concentrações em fração mássica de cada componente no ponto de mistura e nas duas fases: aquosa (rica em água) e orgânica (rica em álcool).

Muitos autores têm representado sistemas quaternários como pseudoternários, agrupando dois componentes como se fossem um. Todavia, segundo MARCILLA *et al.* (1995), esta representação é errônea e pode acarretar uma série de enganos. As linhas de amarração obtidas a partir dos pontos de mistura preparados podem não pertencer ao mesmo plano espacial.

Neste trabalho, os sistemas quaternários foram representados em coordenadas retangulares, agrupando o quarto componente (tricaprilina ou NaCl) ao álcool, apenas com o objetivo de facilitar a visualização dos mesmos, mas em momento algum da modelagem eles foram assumidos como pseudoternários, tendo sido os parâmetros ajustados para os sistemas como quaternários.

IV.2 – Apresentação dos Dados

Os diagramas de equilíbrio ternários obtidos para os sistemas estudados são constituídos por curvas do tipo I, isto é, sistemas caracterizados pela existência de apenas um par (solvente-diluyente) parcialmente miscível e dois pares miscíveis (soluto-diluyente e soluto-solvente), apresentando então uma região de duas fases líquidas em equilíbrio para pequenas concentrações de ácido cítrico. O incremento da concentração de ácido aumenta a miscibilidade do par solvente-diluyente, de modo que os três componentes formam uma fase homogênea, desde que haja quantidade suficiente de soluto no sistema, como pode-se observar nas figuras IV.2.1 a IV.2.3. Sistemas do tipo II e III contêm, respectivamente, dois e três pares parcialmente miscíveis resultando em diagramas diferentes dos apresentados neste trabalho.

Nos diagramas, as regiões de separação se mostraram relativamente simétricas. Optou-se por apresentar e analisar os dados na forma de diagramas comparativos, utilizando os dados de equilíbrio obtidos para o cálculo da seletividade e o coeficiente de distribuição para cada linha de amarração.

Os pontos localizados à direita representam as concentrações obtidas experimentalmente para os componentes da fase alcoólica enquanto que os da esquerda representam os pontos da fase aquosa. Os pontos no centro do diagrama representam os pontos de mistura, obtidos pela concentração em fração mássica inicial do sistema, pontos iniciais para a obtenção do equilíbrio.

As linhas de amarração foram obtidas pela união das concentrações de cada fase com seus respectivos pontos de mistura; nos sistemas ternários a linearidade dos pontos que compõem cada linha é a prova de uma boa qualidade dos dados obtidos experimentalmente. Nos sistemas quaternários o fechamento do balanço de massa também comprova a boa qualidade dos dados.

Todos os sistemas foram plotados em coordenadas retangulares, para facilitar a visualização dos mesmos, como já citado anteriormente.

Os cálculos de todos os coeficientes de distribuição e das seletividades foram feitos em fração molar, como mencionado na literatura pesquisada, e podem ser vistos nas Tabelas IV.2.2, IV.2.4, IV.2.6, IV.2.8, IV.2.10, IV.2.12, IV.2.14, IV.2.16 e IV.2.18.

Tabela IV.2.1: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3).

Fase aquosa			Ponto de Mistura			Fase orgânica		
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0,8140	0,0000	0,1860	0,5451	0,0000	0,4549	0,3588	0,0000	0,6412
0,7819	0,0134	0,2047	0,5340	0,0109	0,4551	0,3549	0,0097	0,6354
0,7680	0,0250	0,2070	0,5435	0,0204	0,4361	0,3671	0,0178	0,6151
0,7309	0,0403	0,2288	0,5350	0,0355	0,4295	0,4125	0,0301	0,5574

Tabela IV.2.2: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3).

	Linha de Amarração		
	2	3	4
K₁	0,7411	0,7570	0,8099
K₂	1,1819	1,1276	1,0718
S	1,5948	1,4896	1,3234

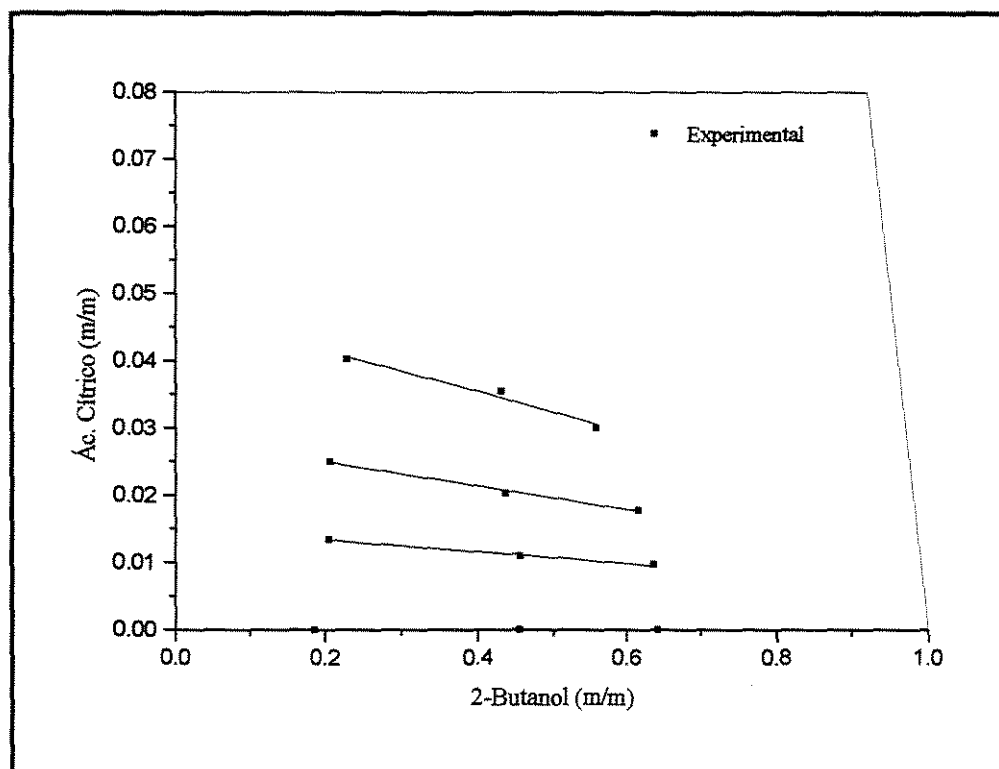


Figura IV.2.1: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol.

Tabela IV.2.3: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3).

Fase aquosa			Ponto de Mistura			Fase orgânica		
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0,9334	0,0000	0,0666	0,5354	0,0000	0,4646	0,2019	0,0000	0,7981
0,8967	0,0370	0,0663	0,5281	0,0255	0,4464	0,2143	0,0138	0,7719
0,8722	0,0617	0,0661	0,5308	0,0433	0,4259	0,2186	0,0226	0,7588
0,8609	0,0738	0,0653	0,5227	0,0517	0,4256	0,2163	0,0252	0,7585
0,8297	0,1052	0,0651	0,5867	0,0743	0,3390	0,2161	0,0418	0,7421
0,7124	0,2177	0,0699	0,4323	0,1555	0,4122	0,2263	0,0925	0,6812

Tabela IV.2.4: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3).

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0,5433	0,5533	0,5511	0,5566	0,5948
K_2	0,8479	0,8085	0,7490	0,8492	0,7957
S	1,5606	1,4612	1,3591	1,5256	1,3376

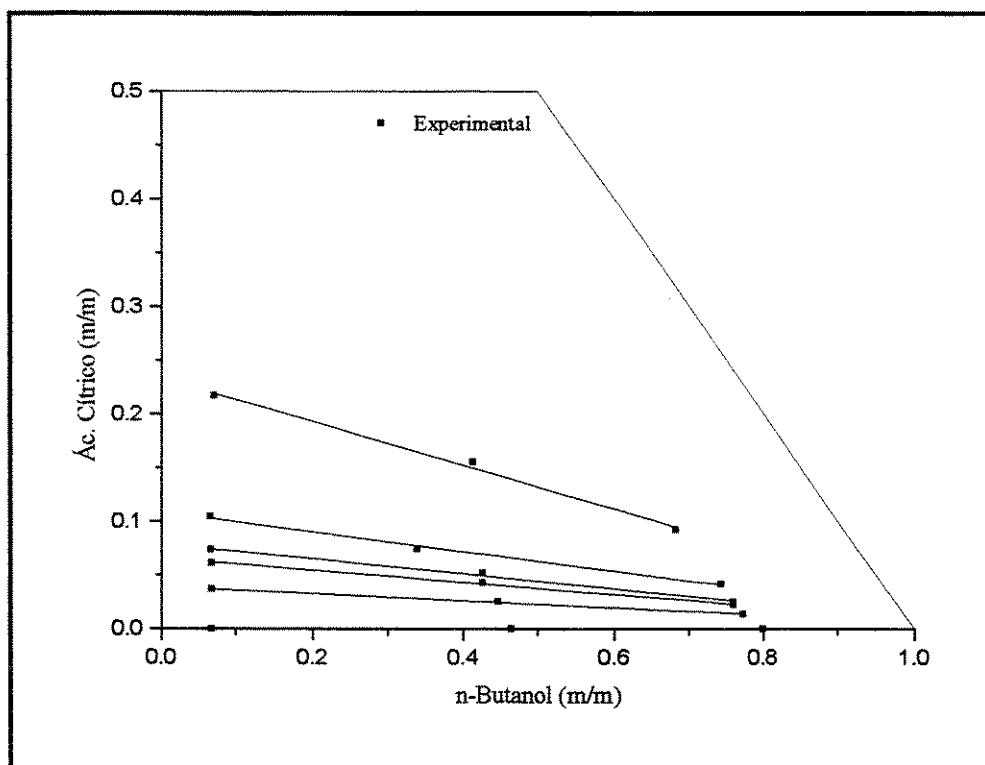


Figura IV.2.2: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol.

Tabela IV.2.5: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 1-Hexanol (3).

Fase aquosa			Ponto de Mistura			Fase orgânica		
W1	W2	W3	W1	W2	W3	W1	W2	W3
≈ 1,0000	0,0000	≈ 0,0000	0,5003	0,0000	0,4997	0,0723	0,0000	0,9277
≈ 0,9537	0,0463	≈ 0,0000	0,4888	0,0233	0,4879	0,0732	0,0041	0,9227
≈ 0,8874	0,1126	≈ 0,0000	0,4666	0,0611	0,4723	0,0748	0,0108	0,9144
≈ 0,8358	0,1642	≈ 0,0000	0,4597	0,0900	0,4503	0,0750	0,0162	0,9088

Tabela IV.2.6: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 1-Hexanol (3).

	Linha de Amarração		
	2	3	4
K₁	0,3120	0,3209	0,3232
K₂	0,3563	0,3568	0,3535
S	1,1420	1,1117	1,0939

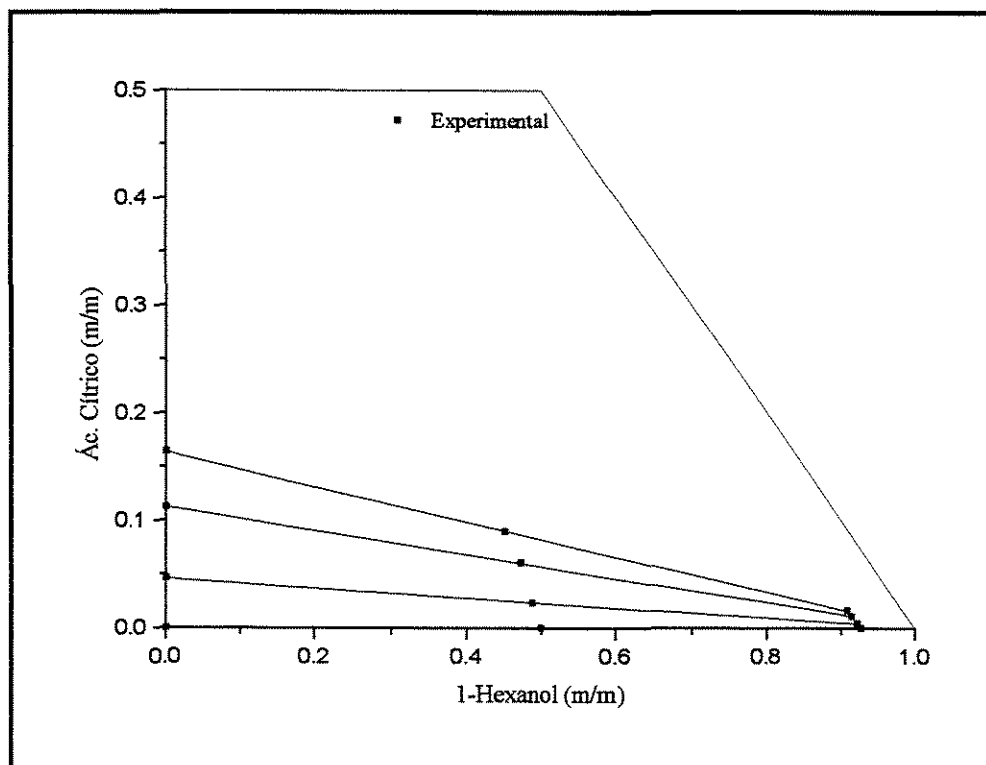


Figura IV.2.3: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 1-Hexanol.

Tabela IV.2.7: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4).

Fase aquosa				Ponto de Mistura				Fase orgânica			
w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4
0,8256	0,0000	0,1744	0,0000	0,4681	0,0000	0,4816	0,0502	0,2265	0,0000	0,6896	0,0839
0,8036	0,0148	0,1809	0,0007	0,4720	0,0101	0,4699	0,0480	0,2332	0,0070	0,6780	0,0818
0,7937	0,0286	0,1769	0,0008	0,4713	0,0200	0,4605	0,0481	0,2345	0,0145	0,6681	0,0829
0,7736	0,0427	0,1802	0,0035	0,4648	0,0302	0,4570	0,0480	0,2339	0,0197	0,6612	0,0852
0,7610	0,0568	0,1772	0,0050	0,4572	0,0399	0,4512	0,0518	0,2349	0,0260	0,6448	0,0943
0,6208	0,1354	0,2417	0,0021	0,4270	0,1017	0,4181	0,0532	0,2453	0,0553	0,5801	0,1193
0,5758	0,1580	0,2556	0,0106	0,4149	0,1265	0,4087	0,0499	0,2423	0,0746	0,5584	0,1247

Tabela IV.2.8: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4).

	Linha de Amarração					
	2	3	4	5	6	7
K_1	0,6134	0,6180	0,6216	0,6286	0,6274	0,6343
K_2	1,0000	1,0625	0,9388	0,9242	0,6494	0,7098
S	1,6304	1,7192	1,5102	1,4703	1,0351	1,1189

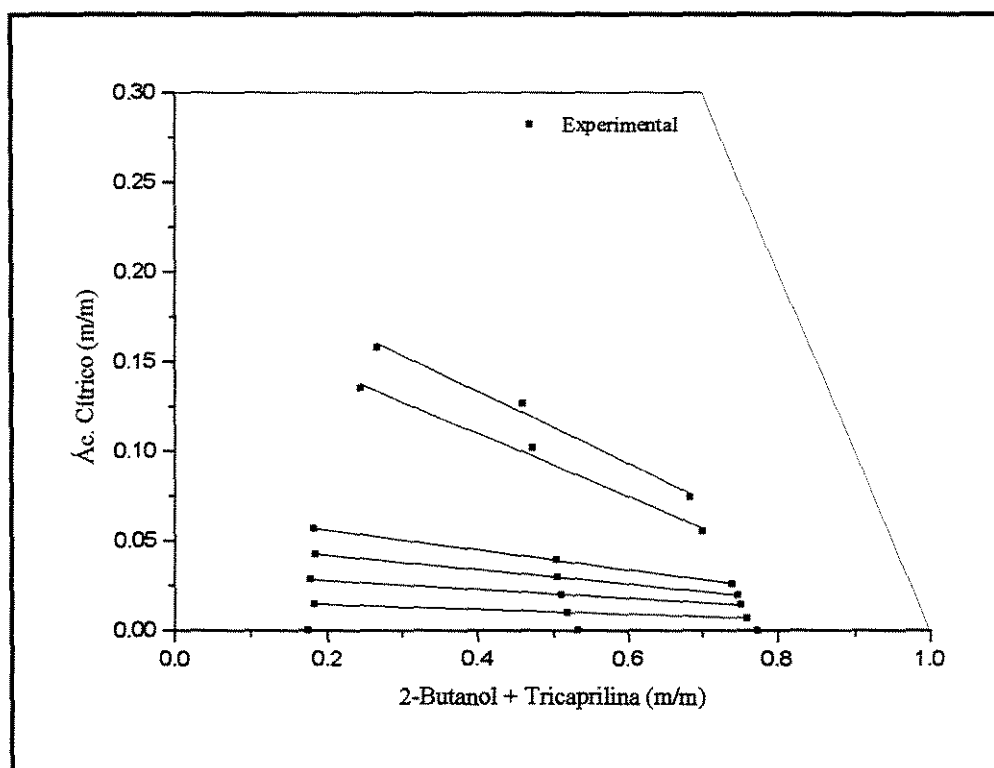


Figura IV.2.4: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Tricaprilina.

Tabela IV.2.9: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4).

Fase aquosa				Ponto de Mistura				Fase orgânica			
w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4
0,9347	0,0000	0,0653	0,0000	0,4745	0,0000	0,4778	0,0477	0,1763	0,0000	0,7460	0,0777
0,9169	0,0165	0,0660	0,0006	0,4718	0,0101	0,4711	0,0470	0,1720	0,0051	0,7424	0,0805
0,9010	0,0330	0,0651	0,0009	0,4682	0,0203	0,4631	0,0484	0,1753	0,0106	0,7323	0,0818
0,8838	0,0485	0,0651	0,0026	0,4662	0,0301	0,4584	0,0453	0,1808	0,0149	0,6394	0,1649
0,8696	0,0644	0,0640	0,0020	0,4595	0,0400	0,4532	0,0473	0,1773	0,0213	0,7195	0,0819
0,7760	0,1601	0,0627	0,0012	0,4294	0,1006	0,4184	0,0516	0,1884	0,0494	0,6628	0,0994
0,6951	0,2334	0,0618	0,0097	0,4039	0,1534	0,3946	0,0481	0,1727	0,0746	0,6461	0,1066

Tabela IV.2.10: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 5% Tricaprilina (4).

	Linha de Amarração					
	2	3	4	5	6	7
K₁	0,4927	0,5010	0,5381	0,5088	0,5020	0,4856
K₂	0,7647	0,8235	0,8200	0,8235	0,6382	0,6238
S	1,5522	1,6437	1,5240	1,6187	1,2713	1,2847

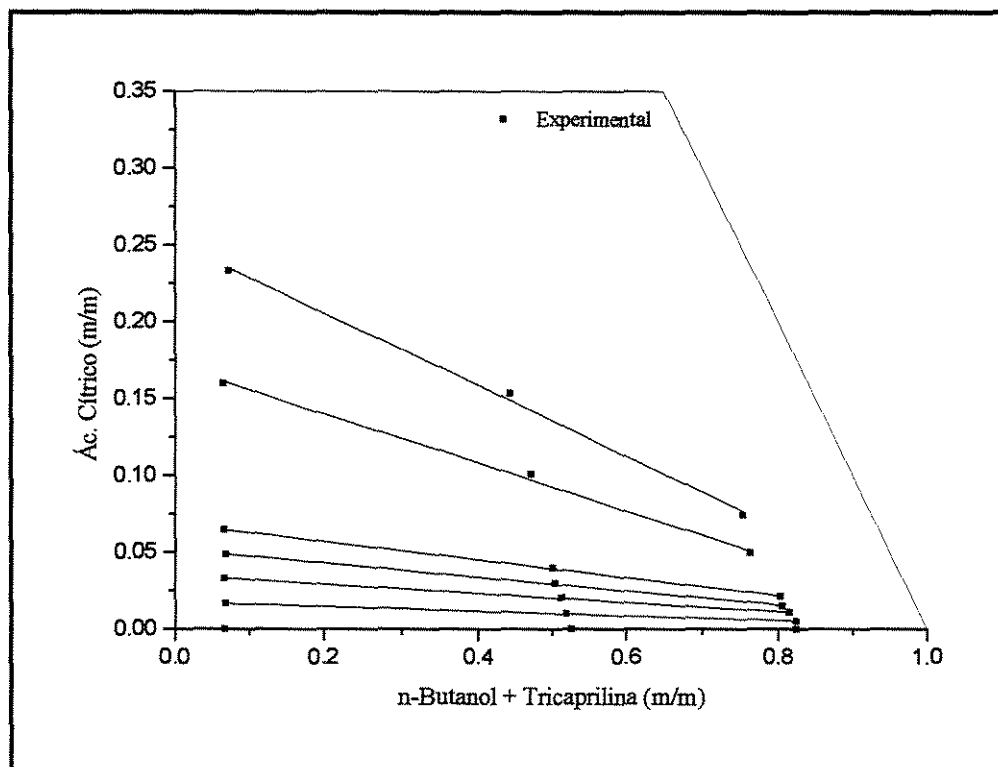


Figura IV.2.5: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 5% Tricaprilina.

Tabela IV.2.11: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% Tricaprilina (4).

Fase aquosa				Ponto de Mistura				Fase orgânica			
w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4
0,8339	0,0000	0,1647	0,0014	0,4468	0,0000	0,4547	0,0985	0,1759	0,0000	0,6604	0,1637
0,8173	0,0163	0,1653	0,0011	0,4440	0,0099	0,4448	0,1013	0,1940	0,0056	0,6233	0,1771
0,7994	0,0318	0,1678	0,0010	0,4443	0,0201	0,4378	0,0978	0,1758	0,0108	0,6405	0,1729
0,7831	0,0468	0,1683	0,0018	0,4361	0,0296	0,4357	0,0986	0,1826	0,0150	0,6534	0,1490
0,7605	0,0639	0,1727	0,0029	0,4388	0,0415	0,4200	0,0997	0,1702	0,0201	0,6229	0,1868
0,5938	0,1769	0,2204	0,0089	0,3961	0,1256	0,3828	0,0955	0,1529	0,0540	0,5588	0,2343
0,5640	0,2009	0,2308	0,0043	0,3873	0,1495	0,3641	0,0991	0,1348	0,0547	0,5321	0,2784

Tabela IV.2.12: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% Tricaprilina (4).

	Linha de Amarração					
	2	3	4	5	6	7
K_1	0,5782	0,5470	0,5544	0,5475	0,4721	0,4399
K_2	0,8333	0,8571	0,7547	0,7703	0,5609	0,5021
S	1,4413	1,5670	1,3613	1,4068	1,1880	1,1413

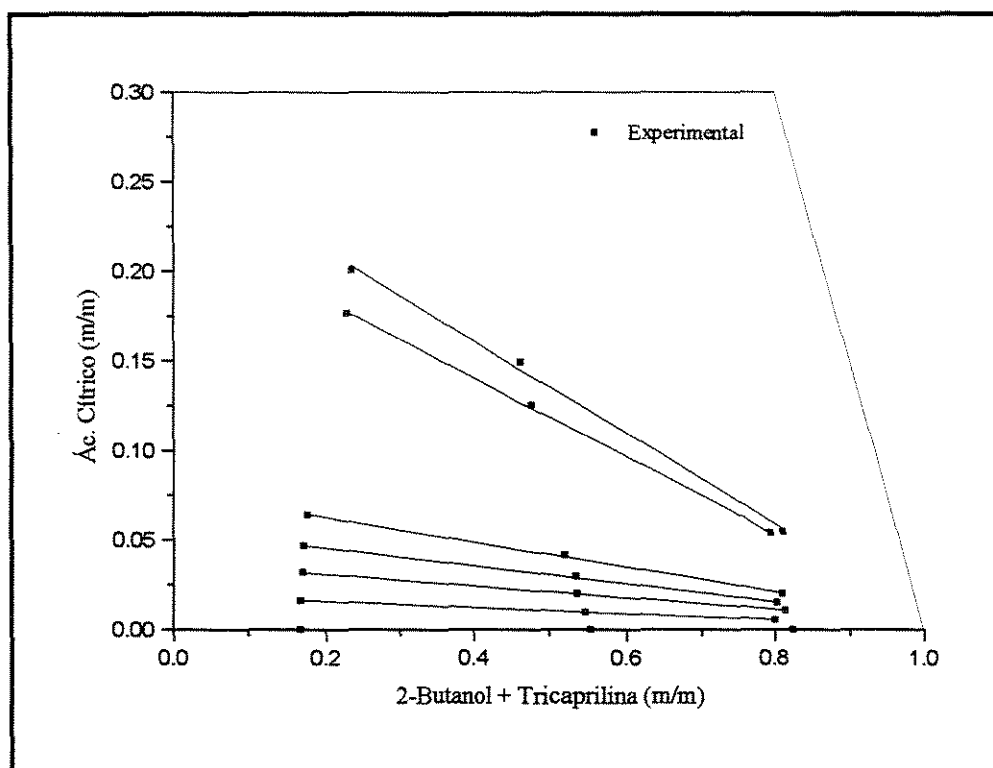


Figura IV.2.6: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% Tricaprilina.

Tabela IV.2.13: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% NaCl (4).

Fase aquosa				Ponto de Mistura				Fase orgânica			
w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4
0,7991	0,0000	0,0921	0,1088	0,4750	0,0000	0,4739	0,0511	0,1639	0,0000	0,8339	0,0022
0,7590	0,0410	0,0900	0,1100	0,4632	0,0303	0,4558	0,0507	0,1782	0,0219	0,7982	0,0017
0,7226	0,0825	0,0869	0,1080	0,4482	0,0610	0,4398	0,0510	0,1878	0,0367	0,7648	0,0107
0,6970	0,1186	0,0869	0,0975	0,4371	0,0888	0,4252	0,0489	0,2041	0,0528	0,7285	0,0146
0,6594	0,1582	0,0839	0,0985	0,4167	0,1187	0,4143	0,0503	0,2159	0,0762	0,6865	0,0214

Tabela IV.2.14: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 5% NaCl (4).

	Linha de Amarração			
	2	3	4	5
K₁	0,5131	0,5363	0,5694	0,5981
K₂	1,1702	0,9091	0,8699	0,8824
S	2,2809	1,6950	1,5277	1,4753

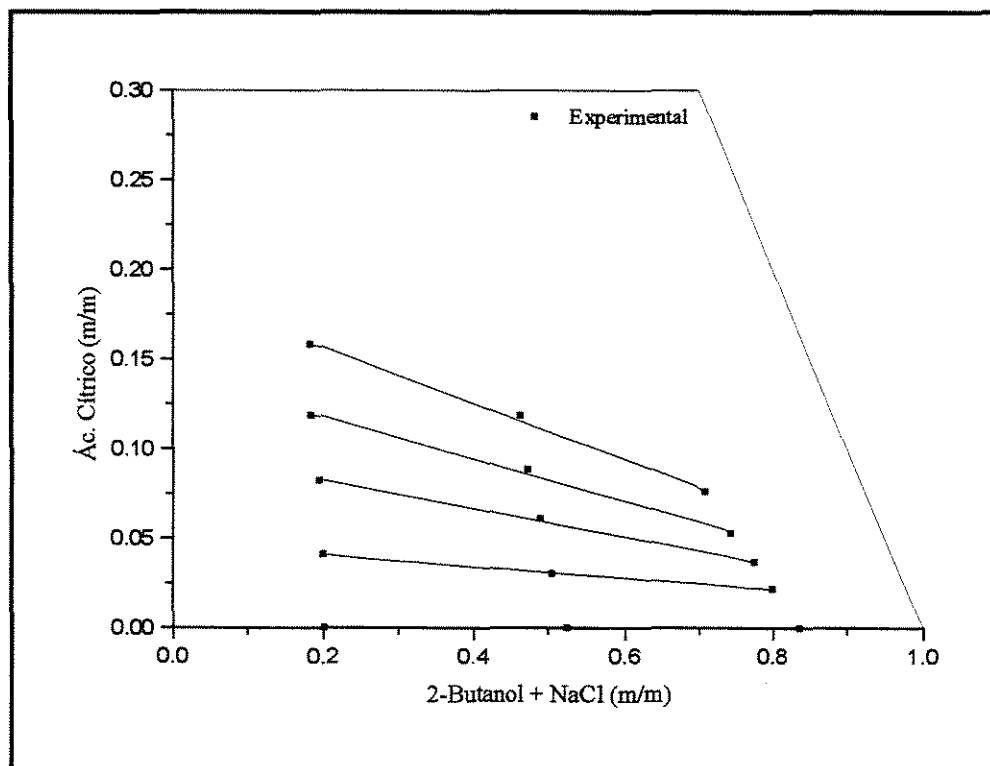


Figura IV.2.7: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% NaCl (4).

Tabela IV.2.15: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% NaCl (4).

Fase aquosa				Ponto de Mistura				Fase orgânica			
w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4
0,7381	0,0000	0,0659	0,1960	0,4502	0,0000	0,4494	0,1004	0,0995	0,0000	0,8992	0,0013
0,7015	0,0389	0,0647	0,1949	0,4512	0,0302	0,4205	0,0981	0,1147	0,0187	0,8627	0,0039
0,6646	0,0789	0,0610	0,1955	0,4243	0,0606	0,4160	0,0991	0,1179	0,0359	0,8379	0,0083
0,6196	0,1172	0,0585	0,2047	0,4077	0,0909	0,4001	0,1013	0,1265	0,0531	0,8057	0,0147
0,6039	0,1513	0,0576	0,1872	0,3963	0,1218	0,3825	0,0994	0,1369	0,0634	0,7742	0,0255

Tabela IV.2.16: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 10% NaCl (4).

	Linha de Amarração			
	2	3	4	5
K_1	0,3903	0,4049	0,4357	0,4616
K_2	1,1489	1,0404	0,9677	0,8495
S	2,9438	2,5698	2,2209	1,8403

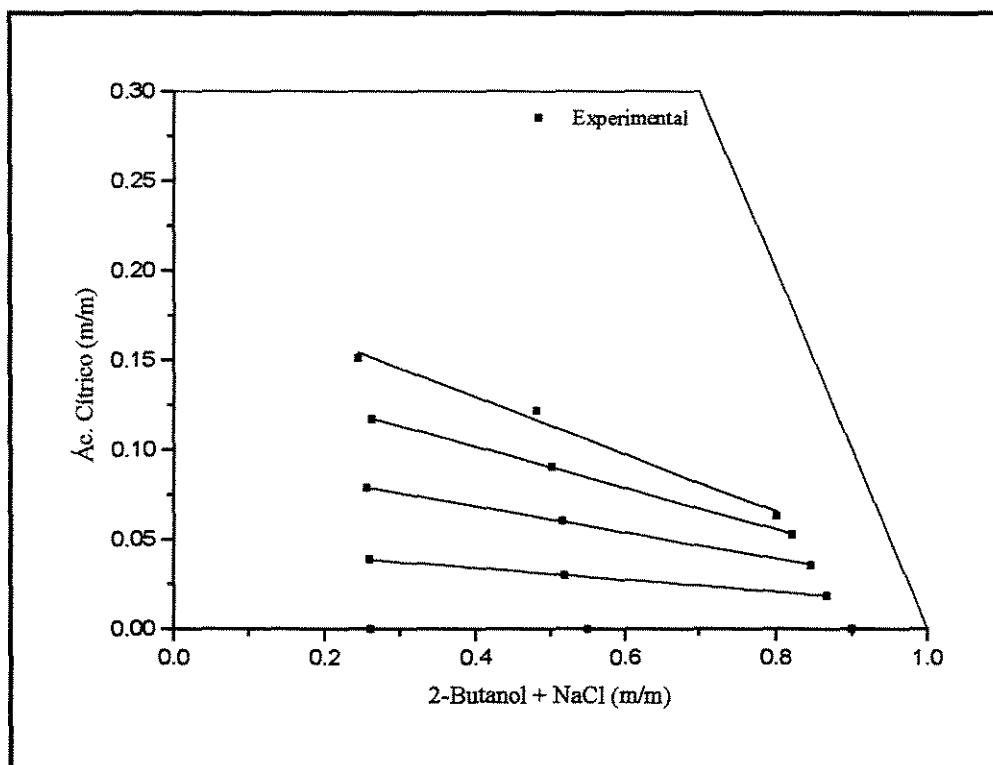


Figura IV.2.8: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% NaCl (4).

Tabela IV.2.17: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 15% NaCl (4).

Fase aquosa				Ponto de Mistura				Fase orgânica			
w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4	w1	w2	w3	w4
0,6871	0,0000	0,0549	0,2580	0,4262	0,0000	0,4231	0,1507	0,0658	0,0000	0,9331	0,0011
0,6535	0,0398	0,0535	0,2532	0,4100	0,0304	0,4076	0,1520	0,0789	0,0187	0,8976	0,0048
0,6254	0,0790	0,0525	0,2431	0,3968	0,0606	0,3919	0,1507	0,0903	0,0348	0,8634	0,0115
0,5969	0,1184	0,0525	0,2322	0,3840	0,0909	0,3742	0,1509	0,1036	0,0543	0,8270	0,0151
0,5636	0,1588	0,0512	0,2264	0,3700	0,1204	0,3590	0,1506	0,1201	0,0688	0,7859	0,0252

Tabela IV.2.18: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 15% NaCl (4).

	Linha de Amarração			
	2	3	4	5
K₁	0,3010	0,3390	0,3825	0,4330
K₂	1,1600	1,0291	1,0125	0,8800
S	3,8537	3,0356	2,6470	2,0323

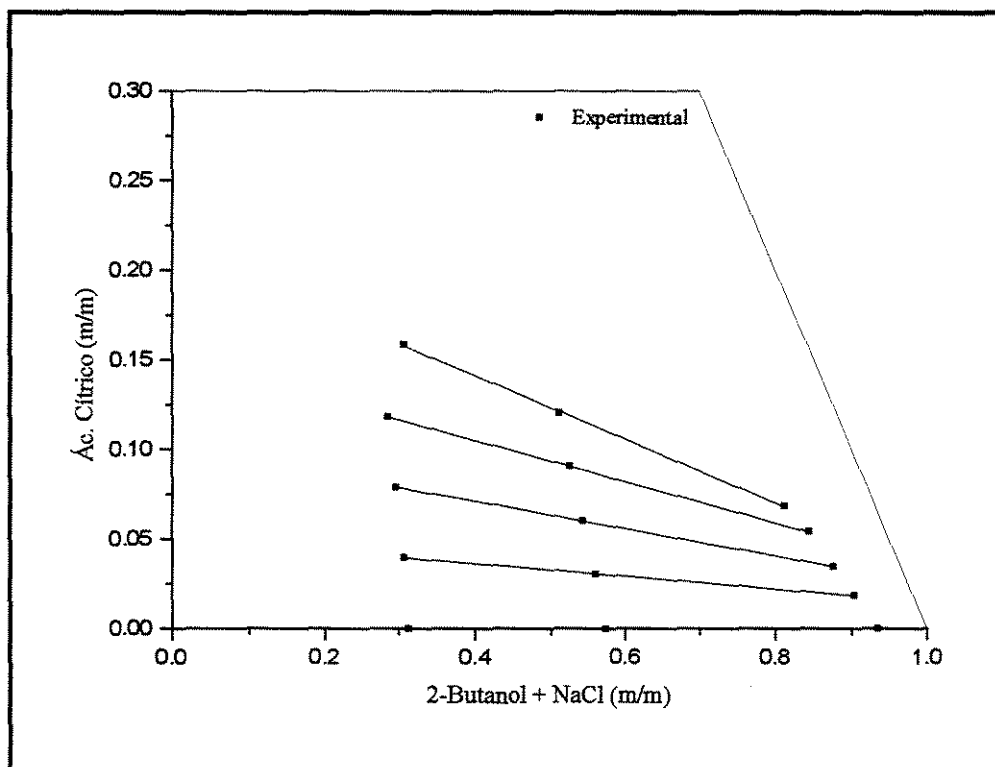


Figura IV.2.9: Dados experimentais (fração mássica) para montagem do Diagrama de Equilíbrio a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 15% NaCl (4).

IV.3 – Análise dos Dados Experimentais

Na análise dos dados experimentais, pode-se concluir que o 2-butanol seria um bom solvente para o ácido cítrico, apresentando um coeficiente de distribuição por volta da unidade, se não fosse a formação de uma região de duas fases muito estreita, como se observa na Figura IV.2.1.

Comparando-se o n-butanol com o 2-butanol, observa-se que o coeficiente de distribuição do ácido cítrico com o n-butanol é menor que com o 2-butanol, mas a região de duas fases é consideravelmente maior (Figura IV.2.2), diminuindo muito a solubilidade da água na fase alcoólica.

À medida que se adiciona a tricapriline nos sistemas, observa-se um série de mudanças. Nos sistemas quaternários com 2-butanol/ tricapriline (5 e 10% em peso na célula de tricapriline) como solvente, quando comparado com o sistema ternário (água/ ácido cítrico/ 2-butanol), uma pequena diminuição do coeficiente de distribuição para o ácido cítrico é observada com a adição da tricapriline no sistema como pode ser visto na Figura IV.3.5, e um aumento considerável da região de duas fases é observado (Figura IV.3.1).

Na comparação dos sistemas com 2-butanol/ 5% tricapriline e 2-butanol/ 10% tricapriline, observa-se que o aumento da região de duas fases não tem a amplitude esperada com o aumento de 50% na concentração de tricapriline no sistema; este aumento é pequeno, como pode ser observado também na Figura IV.3.1, o que não compensa a diminuição do coeficiente de distribuição.

Nos sistemas com n-butanol, observa-se um comportamento similar ao apresentado nos outros sistemas. Quando se adiciona a tricapriline no sistema, formando o sistema quaternário, água/ ácido cítrico/ n-butanol/ 5 % tricapriline, observa-se uma diminuição do coeficiente de distribuição do ácido cítrico, um aumento da seletividade, mas a região de duas fases não apresenta alterações significativas (Figura IV.3.2), apesar de menos água ser extraída com o ácido cítrico para a fase orgânica, como se pode observar na comparação dos dados de equilíbrio líquido-líquido das Tabelas IV.2.3 e IV.2.9.

O sistema ternário água/ ácido cítrico/ 1-hexanol apresenta uma região de duas fases muito grande (Figura IV.2.3), mas o coeficiente de distribuição é muito baixo para o ácido cítrico (Figura IV.3.5), não sendo assim um extratante apropriado para o mesmo.

Os sistemas quaternários com sal apresentaram uma melhora na região de duas fases em comparação com o sistema ternário do 2-butanol. Como pode ser visto Figura IV.3.3, este aumento foi diretamente proporcional à concentração de sal no meio. Estes sistemas apresentaram um aumento significativo na seletividade do solvente e uma pequena diminuição no coeficiente de distribuição do ácido em relação ao sistema ternário (Figuras IV.3.5 e IV.3.6). Os aumentos na seletividade e no coeficiente de partição também foram diretamente proporcionais à concentração de sal no sistema.

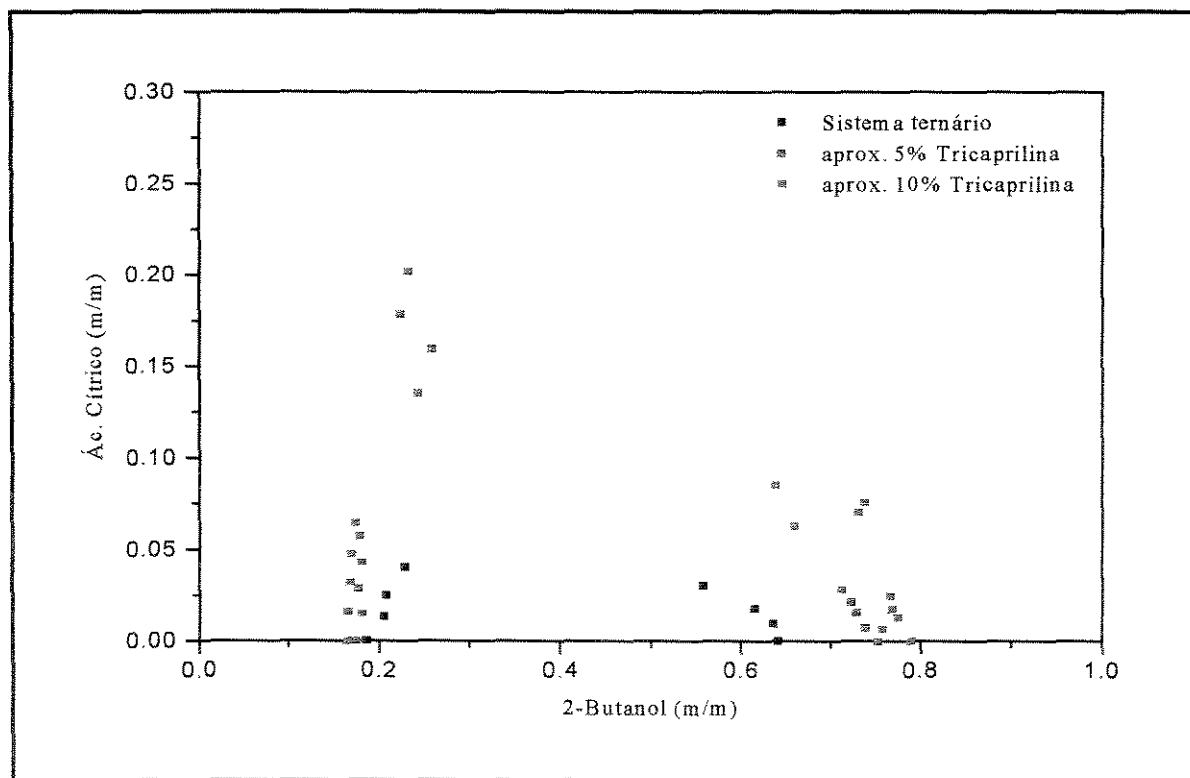


Figura IV.3.1: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com 2-Butanol e quaternários com 2-Butanol/ tricaprilina.

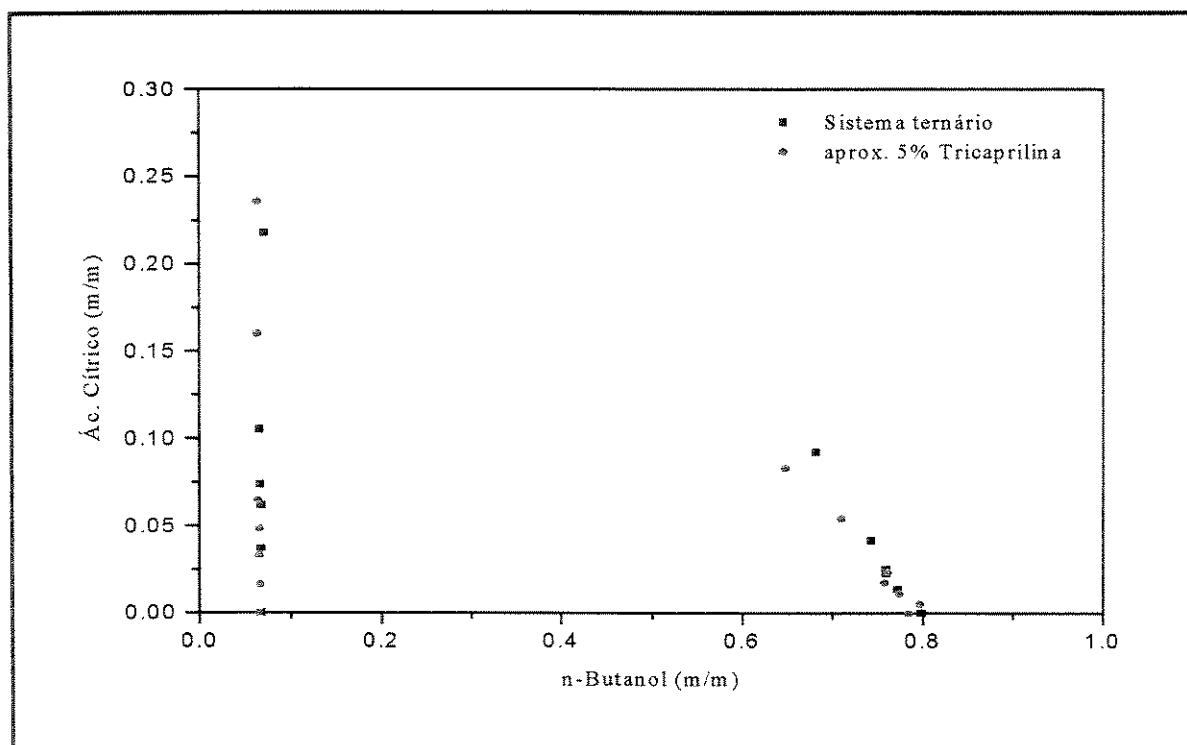


Figura IV.3.2: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com n-Butanol e quaternário com n-Butanol/ tricapriline.

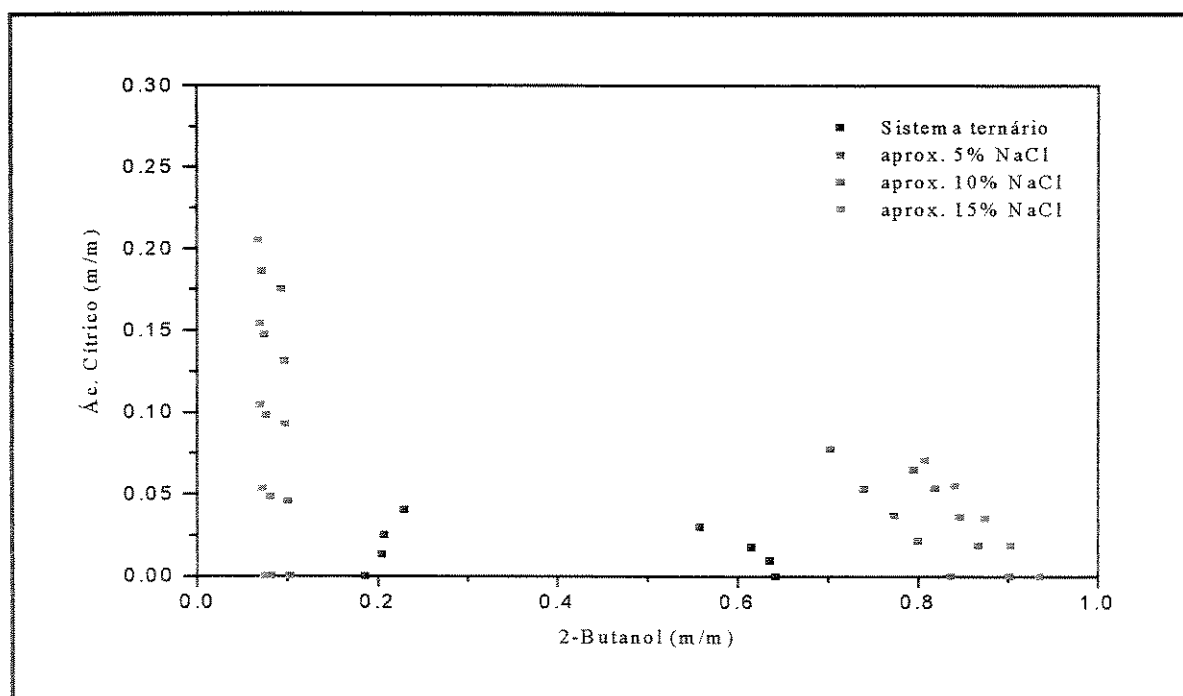


Figura IV.3.3: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com 2-Butanol e quaternários com 2-Butanol/ NaCl.

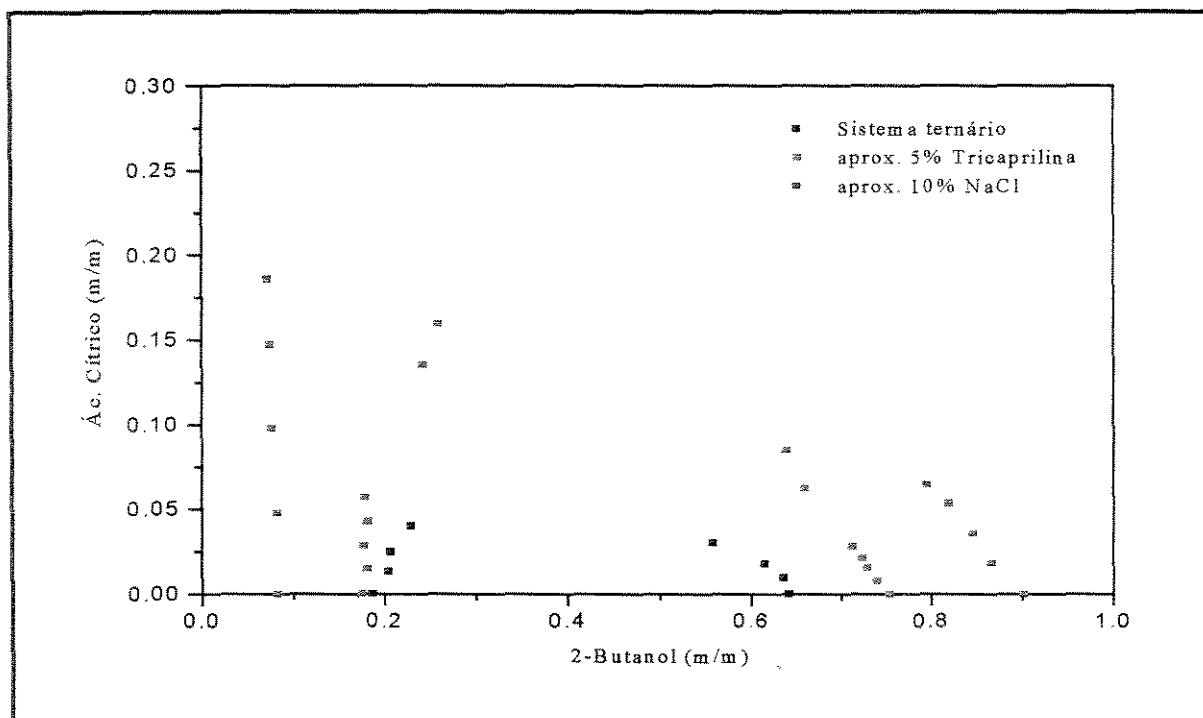


Figura IV.3.4: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas ternário com 2-Butanol e quaternários com 2-Butanol/ 5% Tricaprilina e 2-Butanol/ 10% NaCl.

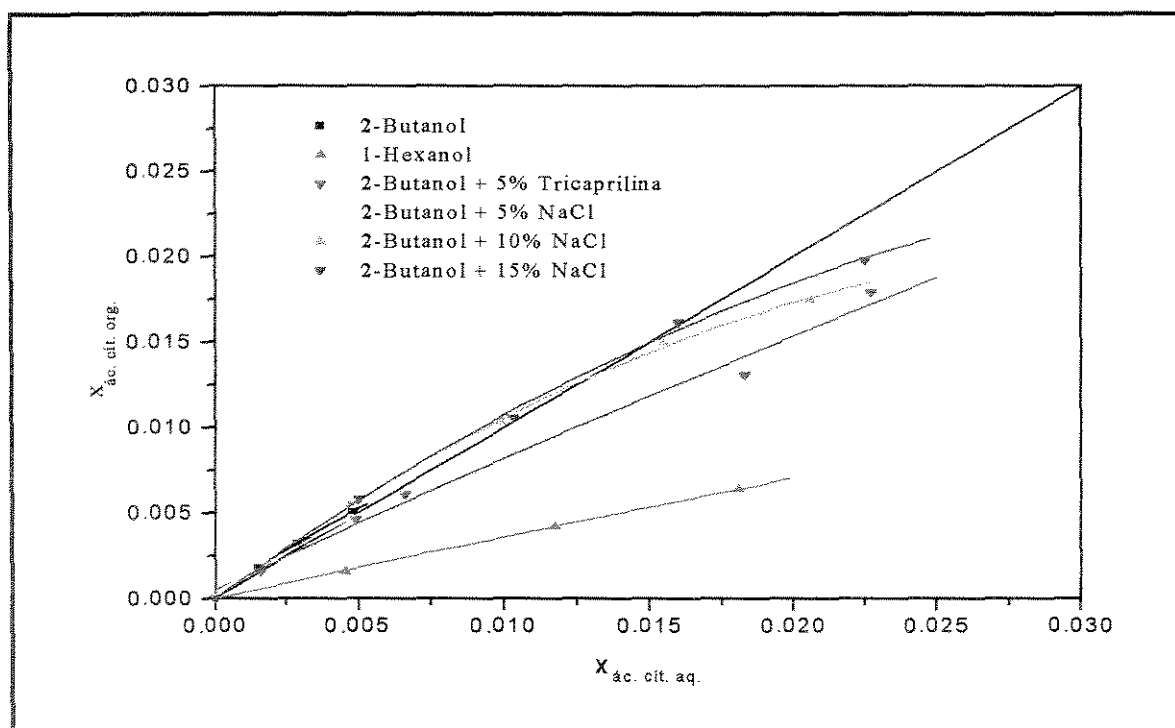


Figura IV.3.5: Curva de Equilíbrio para os sistemas com 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Butanol + 5% Tricaprilina, 2-Butanol + 5, 10 e 15% NaCl.

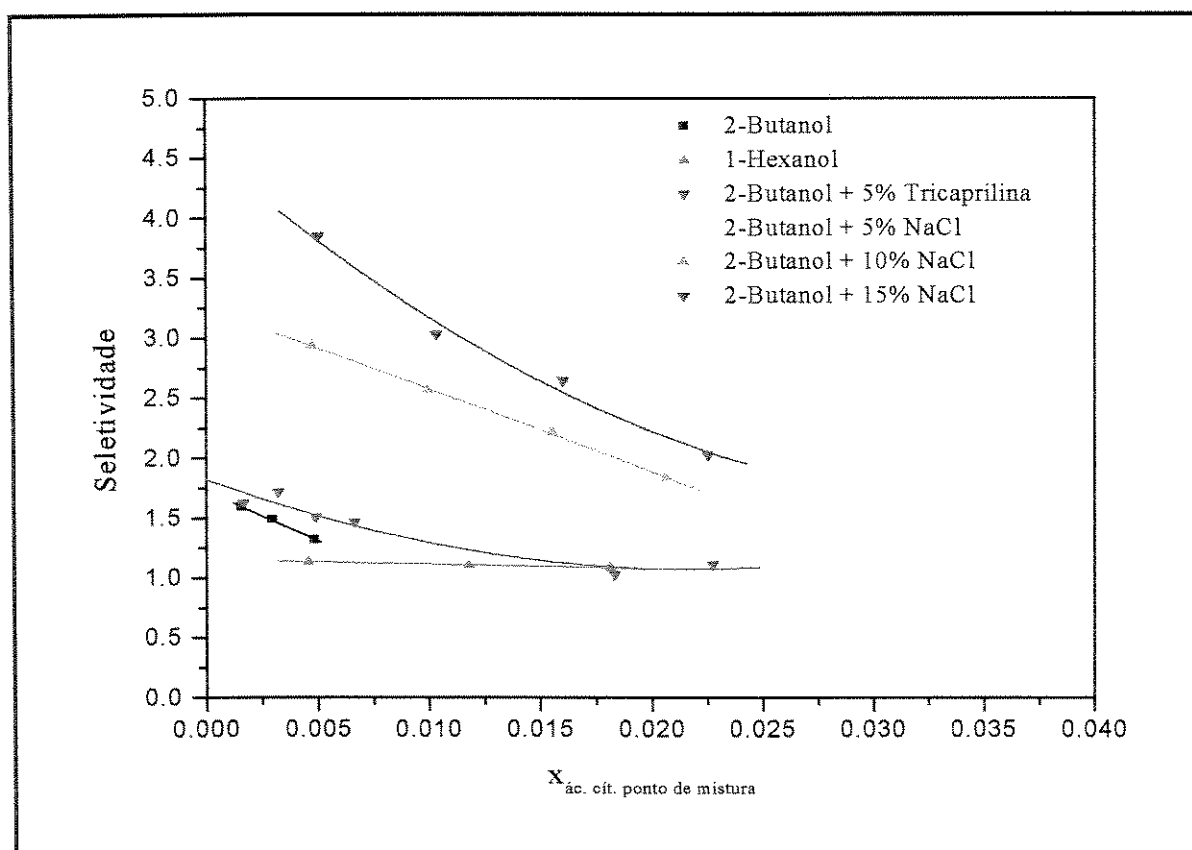


Figura IV.3.6: Seletividade versus concentração de Ácido Cítrico no ponto de mistura para os sistemas com 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Butanol + 5% Tricaprilina, 2-Butanol + 5, 10 e 15% NaCl.

IV.4 – Modelagem

Os dados experimentais de equilíbrio foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, empregados no cálculo dos coeficientes de atividade. Devido à diferença de pesos moleculares entre os componentes dos sistemas estudados, optou-se por empregar como unidade de concentração a fração mássica.

No modelo NRTL, o coeficiente de atividade, quando se emprega a concentração expressa em fração mássica, assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (\text{IV.4.1})$$

onde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{IV.4.2})$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} / T \quad (\text{IV.4.3})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{IV.4.4})$$

Enquanto o modelo UNIQUAC adquire a forma apresentada abaixo:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{IV.4.5})$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i'}{w_i / \zeta M_i} \right) + 1 - \frac{\zeta M_i \phi_i'}{w_i} + \frac{z}{2} M_i q_i' \ln \frac{\theta_i'}{\phi_i'} - \frac{z}{2} M_i q_i' \left(1 - \frac{\phi_i'}{\theta_i'} \right) \quad (\text{IV.4.6})$$

$$\text{onde } \zeta = \sum_j^c \frac{w_j}{M_j} \quad (\text{IV.4.7})$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' w_i}{\sum_j q_j' w_j}; \quad \phi_i' = \frac{r_i' w_i}{\sum_j r_j' w_j} \quad (\text{IV.4.8})$$

$$\text{e} \quad r_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k^G v_k^{(i)} R_k; \quad q_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k^G v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{IV.4.9})$$

$$\ln \gamma_i^R = M_i q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_j^C \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\theta_j' \tau_{ij} / \sum_k^C \theta_k' \tau_{kj} \right) \right] \quad (\text{IV.4.10})$$

os parâmetros ajustáveis τ_{ij} e τ_{ji} são definidos como:

$$\tau_{ij} = \exp - \left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) = \exp - \left(\frac{A_{ij}}{T} \right) \quad (\text{IV.4.11})$$

$$\tau_{ji} = \exp - \left(\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) = \exp - \left(\frac{A_{ji}}{T} \right) \quad (\text{IV.4.12})$$

Os valores de r_i' e q_i' para o modelo UNIQUAC foram calculados pela equações (IV.4.13). Os valores são fornecidos na Tabela IV.4.1. Os parâmetros estruturais R_i e Q_i foram extraídos de MAGNUSSEN *et al.* (1981) e de MACEDO *et al.* (1990).

$$r_i' = \frac{I}{M_i} \sum_j^C x_j \sum_k^G v_k^{(i)} R_k; \quad q_i' = \frac{I}{M_i} \sum_j^C x_j \sum_k^G v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{IV.4.13})$$

Tabela IV.4.1: Parâmetros estruturais r_i' e q_i' dos componentes dos sistemas.

Nome	r'	q'
Água	0,0511	0,0777
Ácido Cítrico	0,0337	0,0310
n-Butanol	0,0529	0,0495
2-Butanol	0,0529	0,0494
Tricaprilina	0,0417	0,0344
1-Hexanol	0,0516	0,0465
NaCl	0,0682	0,0683

Os ajustes dos parâmetros de interação foram conduzidos pela minimização da função objetivo de composições, utilizando o Método Simplex Modificado, segundo procedimento desenvolvido por STRAGEVITCH e d'AVILA (1997), programa TML-LLE versão 2.0.

$$S = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{C-1} \left[\left(\frac{w_{im}^I - w_{im}^{I,ex}}{\sigma_{w_{im}^I}} \right)^2 + \left(\frac{w_{im}^{II} - w_{im}^{II,ex}}{\sigma_{w_{im}^{II}}} \right)^2 \right] \quad (IV.4.14)$$

onde D é o número de grupos de dados, N e C são o número de “tie-lines” (linhas de amarração) e o número de componentes no grupo de dados m . $\sigma_{w_{im}^I}$ e $\sigma_{w_{im}^{II}}$ são os desvios padrão observados nas composições de ambas as fases líquidas.

Os ajustes para todos os sistemas foram feitos conservando parâmetros iguais para os binários comuns, como por exemplo os parâmetros de interação 1-2 (água – ácido cítrico) que são comuns em todos os sistemas.

Também foram feitos ajustes isolados para os sistemas com sal com o objetivo de verificar a modelagem destes sistemas já que os mesmos apresentam eletrólitos fortes. Este ajuste se aproximou bastante do ajuste feito com todos os sistemas em simultâneo, apresentando somente uma pequena diferença para o sistema com 5% de NaCl. Para este último obteve-se uma melhor modelagem quando os sistemas com efeito “salting out” foram modelados em separado, apresentando um desvio global menor. Como esta opção trouxe somente resultados modestos em termos de melhorar a modelagem dos sistemas com sal, optou-se por apresentar os parâmetros obtidos com a primeira estratégia.

Nas Figuras IV.4.1 a IV.4.9 pode-se observar a modelagem do NRTL e UNIQUAC para cada sistema.

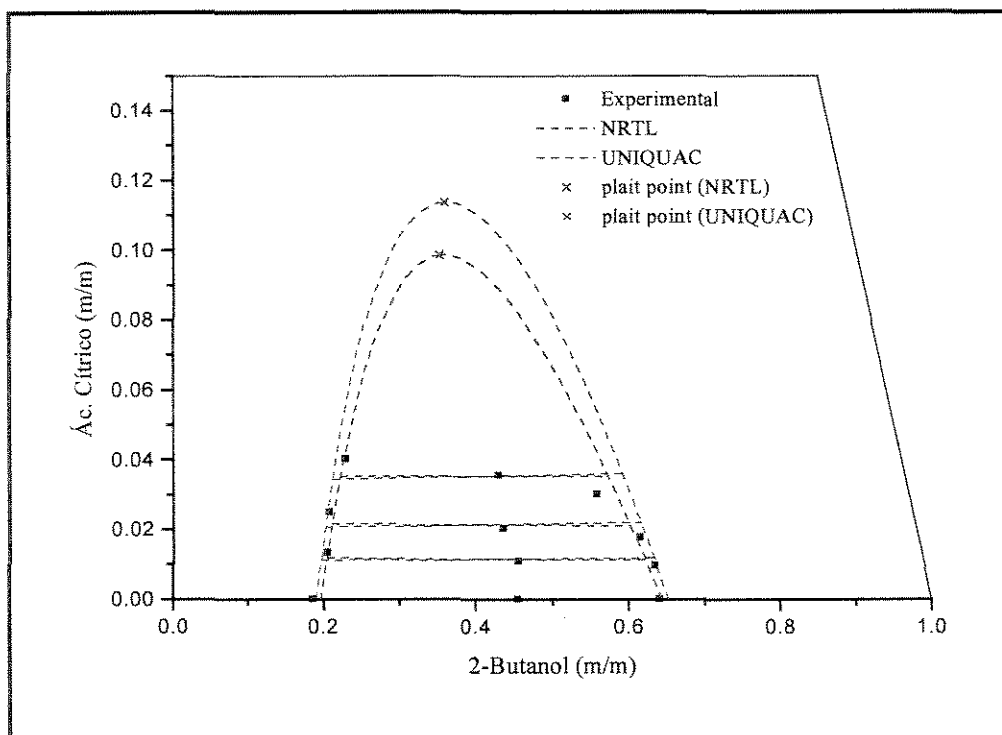


Figura IV.4.1: Modelagem do diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol.

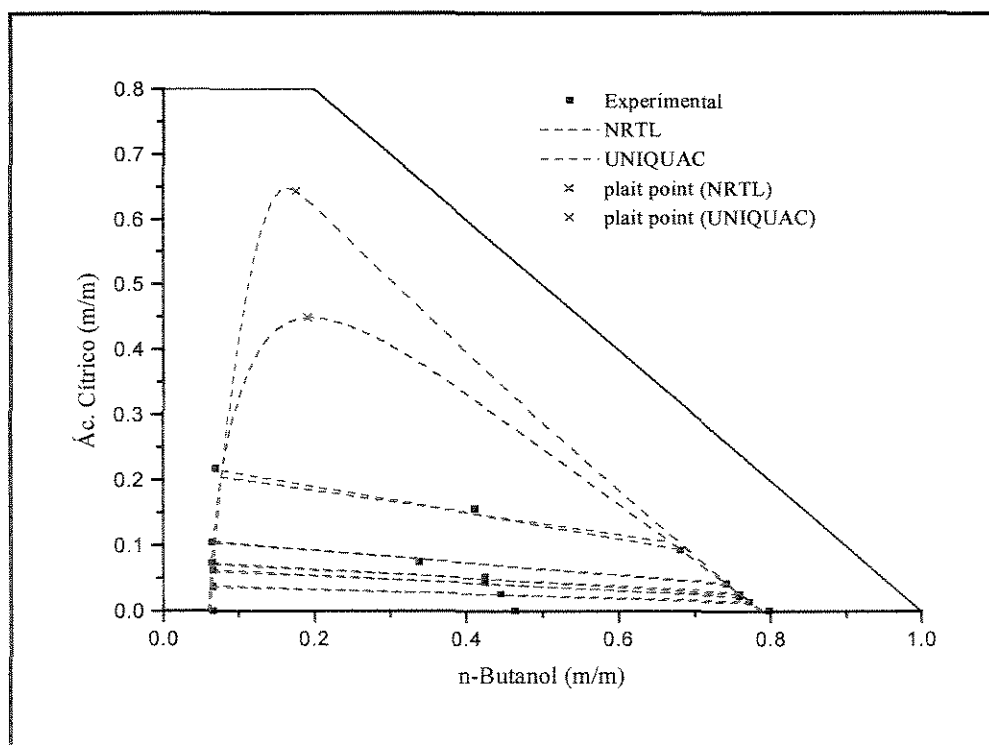


Figura IV.4.2: Modelagem do diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol.

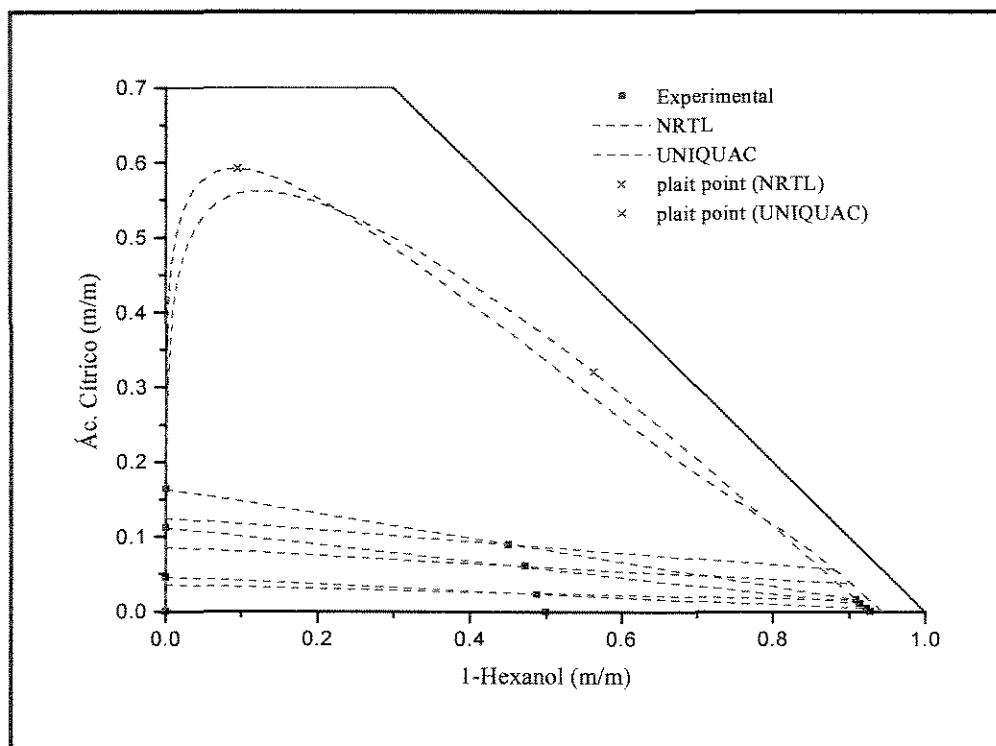


Figura IV.4.3: Modelagem do diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 1-Hexanol.

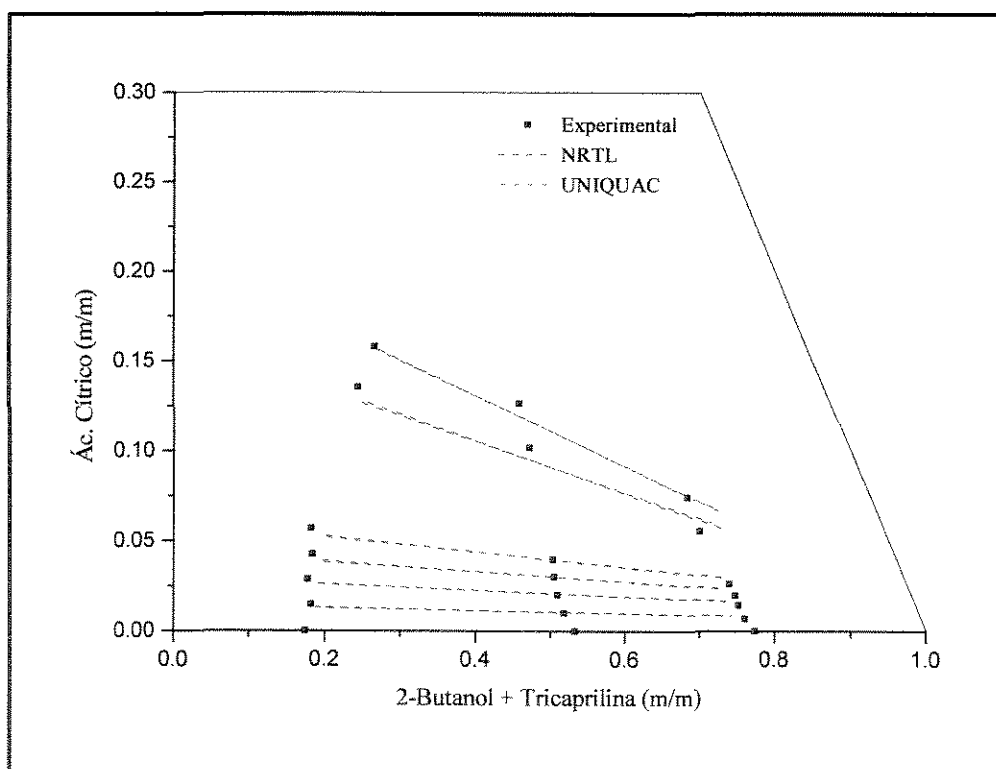


Figura IV.4.4: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Tricaprilina.

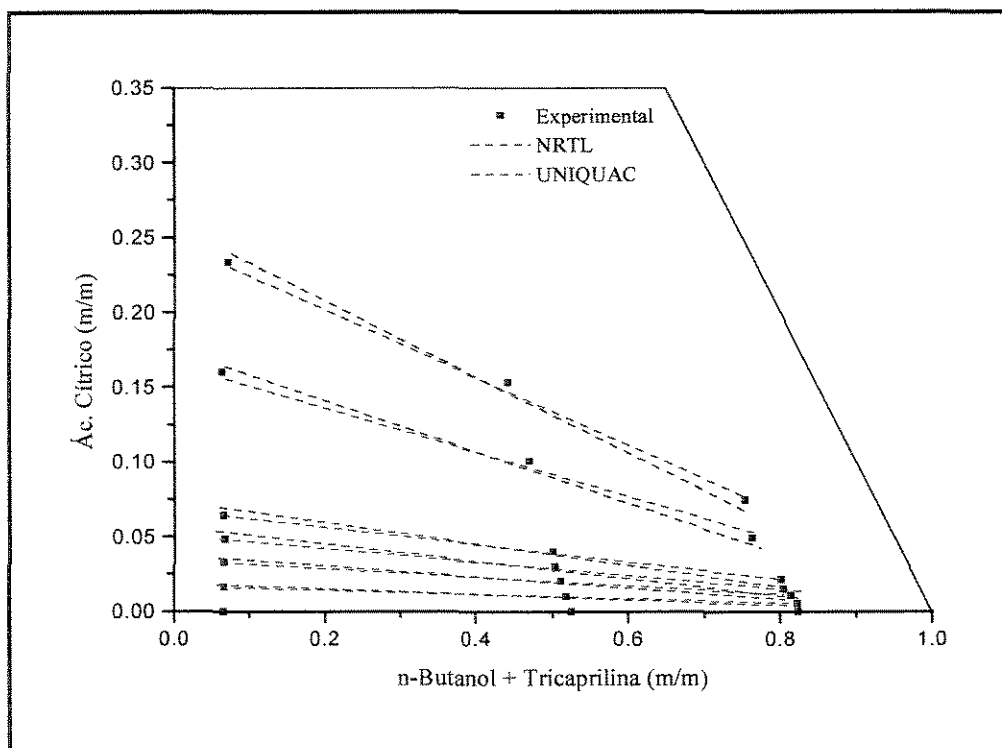


Figura IV.4.5: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 5% Tricaprilina.

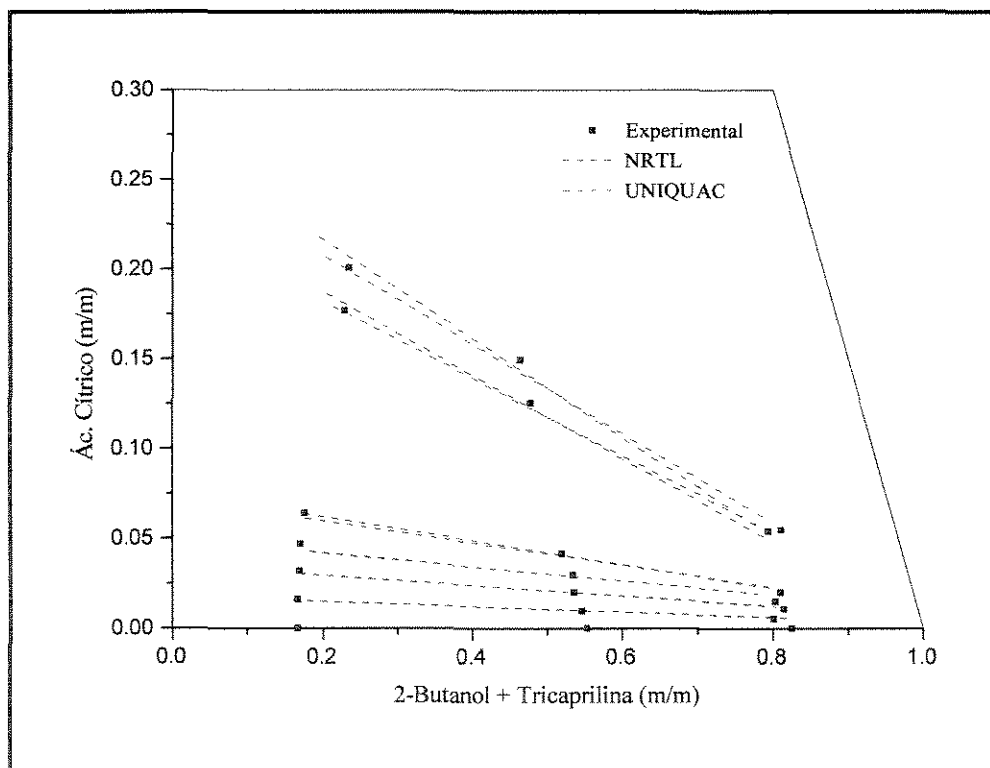


Figura IV.4.6: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% Tricaprilina.

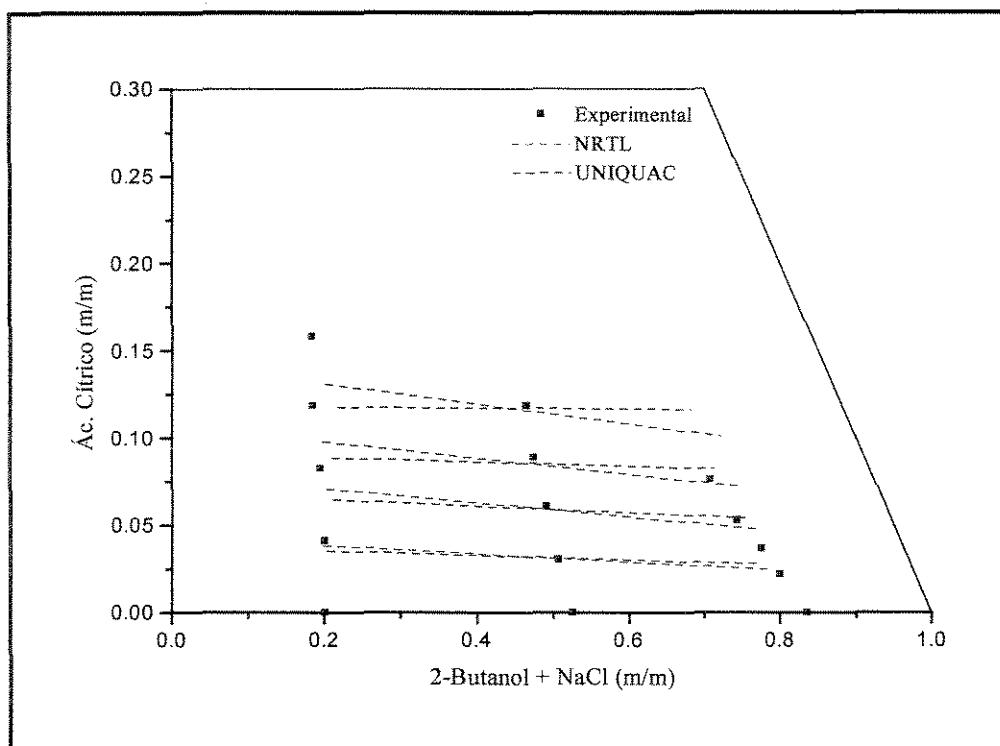


Figura IV.4.7: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% NaCl.

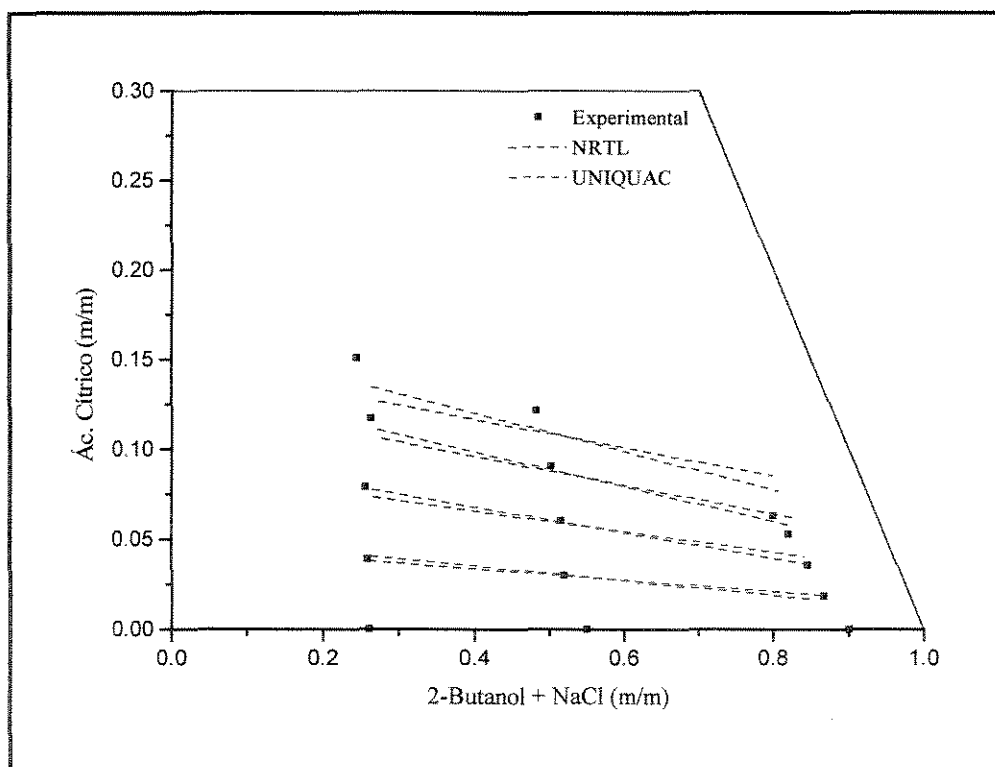


Figura IV.4.8: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10% NaCl.

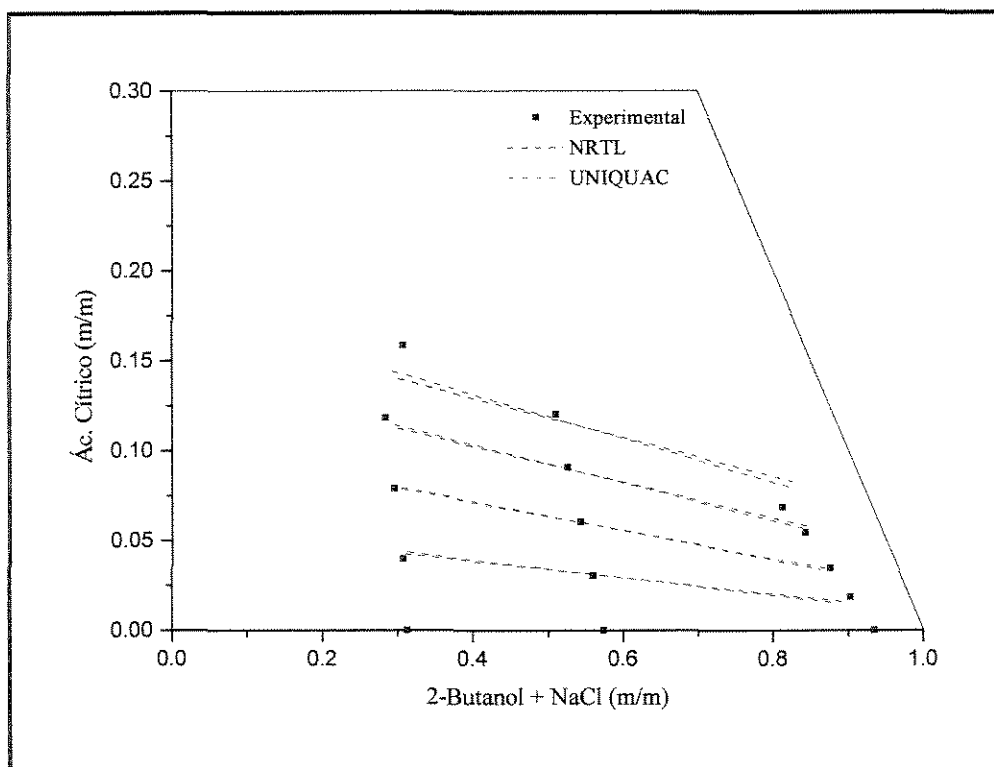


Figura IV.4.9: Modelagem dos dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 15% NaCl.

As Tabelas IV.4.2 a IV.4.3 apresentam os parâmetros ajustados para o modelo NRTL e UNIQUAC.

Tabela IV.4.2: Parâmetros ajustados para o modelo NRTL onde Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 2-Butanol (4)/ Tricaprilina (5)/ 1-Hexanol (6)/ NaCl (7).

T(°C)	par ij	A _{ij} (K)	A _{ji} (K)	α
25	12	294,85	4100,2	0,37702
	13	1613,9	-349,87	0,20000
	14	886,48	156,50	0,47000
	15	1653,4	4,2485	0,47000
	16	5449,3	682,17	0,20636
	17	-5524,1	-1440,9	0,22407
	23	7,5967	3367,6	0,20296
	24	-404,94	2216,5	0,20436

T(°C)	par ij	A _{ij} (K)	A _{ji} (K)	α
25	25	122,72	2022,0	0,47000
	26	101,88	21,379	0,34444
	27	-3422,9	442,30	0,38768
	35	147,60	-1410,7	0,20000
	45	6000,0	-1190,4	0,39391
	47	2712,2	2306,2	0,23364

Tabela IV.4.3: Parâmetros ajustados para o modelo UNIQUAC onde Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 2-Butanol (4)/ Tricaprilina (5)/ 1-Hexanol (6)/ NaCl (7).

T(°C)	par ij	A _{ij} (K)	A _{ji} (K)
25	12	-81,928	13,554
	13	216,71	55,281
	14	137,99	67,401
	15	-162,36	3491,4
	16	768,14	12,193
	17	353,6	-477,95
	23	779,09	-261,55
	24	-13,852	-9,7416
	25	-332,81	3204,3
	26	-122,13	255,05
	27	-169,26	3357,4
	35	-370,41	3389,8
	45	-210,09	-11,947
	47	52,335	3405,5

Os pontos experimentais foram comparados aos calculados por "*flash*" líquido-líquido usando os parâmetros ajustados. O desvios médios percentuais entre as frações

mássicas experimentais e calculadas podem ser observados na Tabela IV.4.4. O desvio médio percentual foi calculado como segue:

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C \left[\left(w_{i,n}^{I,ex} - w_{i,n}^{I,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{II,ex} - w_{i,n}^{II,calc} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad (\text{IV.4.15})$$

Tabela IV.4.4: Desvios médios na composição das fases.

SISTEMA	$\Delta w(\%)$	
	NRTL	UNIQUAC
Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol 25°C	0,8544	1,3511
Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol 25°C	0,5257	0,4653
Água/ Ácido Cítrico/ 1-Hexanol 25°C	1,9685	0,0415
Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5% Tricaprilina 25°C	1,2546	1,2811
Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 5% Tricaprilina 25°C	0,7401	0,6789
Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10 %Tricaprilina 25°C	0,9662	0,9559
Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 5 % NaCl 25°C	1,6096	1,4309
Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 10 % NaCl 25°C	1,1671	1,2067
Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 15 % NaCl 25°C	1,2456	1,3690
Desvio Global	1,1729	1,0822

Apesar do modelo UNIQUAC ter apresentado um desvio global menor, ambos os modelos termodinâmicos ajustados se apresentaram adequados na descrição do equilíbrio líquido-líquido para a maioria dos sistemas.

Na modelagem do sistema ternário com 1-hexanol o modelo NRTL não apresentou um resultado satisfatório, enquanto que o UNIQUAC modelou melhor apresentando um desvio muito baixo em relação aos dados experimentais.

Apesar do baixo desvio obtido com NRTL, nenhum dos modelos descreveu de maneira adequada o equilíbrio no sistema ternário com 2-butanol, como mostra a Figura IV.4.1, na qual uma pequena inversão na inclinação das linhas de amarração calculadas em

comparação com as linhas de amarração experimentais pode ser observada, esta dificuldade na modelagem pode ter ocorrido devido à região de duas fases ser muito estreita em comparação aos outros sistemas.

No sistema ternário com n-Butanol os dois modelos, NRTL e UNIQUAC, apresentaram resultados satisfatórios e similares (Figura IV.4.2), com pouca diferença entre os desvios médios.

Nos sistemas quaternários com tricaprilina, os dois modelos representaram de maneira satisfatória o equilíbrio líquido-líquido, se comportando praticamente como coincidentes.

Nos sistemas com sal, ambos os modelos tiveram um comportamento similar, apresentando desvios dos dados experimentais próximos, com exceção do sistema com 5% de NaCl, onde o equilíbrio foi melhor representado pelo modelo UNIQUAC. Nestes sistemas (Figuras IV.4.7 A IV.4.9) pode-se observar que com o aumento da concentração de ácido cítrico, aumentando o número de eletrólitos no meio, ocorre um desvio maior entre as linhas de amarração experimentais e calculadas.

Acredita-se que uma melhora na modelagem dos sistemas pode ser obtida com a consideração da dissociação parcial do ácido cítrico, um ácido hidroxí-tricarbóxico, e dos eletrólitos fortes, como o do sal empregado, pois o programa utilizado, TML-LLE versão 2.0 (STRAGEVITCH e d'AVILA, 1997), não considera estes efeitos, mas esta avaliação não se encontra no escopo deste trabalho. Apesar da não consideração destes efeitos, pode-se considerar a modelagem dos sistemas com sal muito satisfatória, uma vez que foram apresentados baixos desvios dos dados experimentais

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

Fazendo uma avaliação geral de todos os sistemas, pode-se concluir que:

1. Os sistemas mais adequados dentre os apresentados neste trabalho são: água/ ácido cítrico/ 2-butanol/ 5% de tricapriline e o água/ ácido cítrico/ 2-butanol/ 10% NaCl. Com a adição de tricapriline e de sal no sistema obteve-se um aumento substancial na região de duas fases, que pode compensar a diminuição do coeficiente de distribuição do ácido cítrico, de aproximadamente 1,1271 (médio) para o sistema ternário; 0,8808 (médio) para o sistema com tricapriline e 1,0016 (médio) para o sistema com NaCl. Experimentalmente, estes sistemas apresentaram boas características, uma região de duas fases satisfatória e um coeficiente de distribuição aceitável para o ácido, sendo assim sistemas favoráveis para recuperação do ácido cítrico.

2. Nas Figuras IV.3.4, IV.3.5 e IV.3.6 pode-se observar a comparação destes sistemas, e concluir que o sistema com 10% NaCl apresenta uma região de duas fases, seletividade, e coeficiente de distribuição do ácido cítrico consideravelmente maiores que o sistema com 5% de tricapriline, sendo então o sistema mais apropriado para a recuperação do ácido cítrico dentre todos os sistemas estudados. Além disso o NaCl apresenta um custo muito menor que a tricapriline, tornando o processo mais barato.

3. Os modelos ajustados NRTL e UNIQUAC, expressos em fração mássica, mostraram-se adequados quanto à descrição do equilíbrio líquido-líquido para a maioria dos sistemas ternários e quaternários, apresentando baixos desvios em relação aos dados experimentais.

CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de tornar este estudo mais amplo, sugere-se como trabalhos futuros primeiramente a avaliação de outros sistemas com efeito "*salting out*", com a adição de outros sais como cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio (CaCl_2), entre outros. Acredita-se que no estudo de outros sais, pode-se encontrar sistemas mais adequados para a recuperação do ácido cítrico.

Alterar o programa computacional para levar em consideração tanto a dissociação parcial do ácido orgânico como a existência dos eletrólitos proveniente da dissociação dos sais, em ambas as fases. Pretende-se com a adição do efeito de dissociação uma melhora na modelagem dos sistemas e, conseqüentemente, nos ajustes de parâmetros dos modelos.

CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SAHHAIFY, A.T.; KAPETANOVIC, E. Salt Effects of Lithium Chloride, Sodium Bromide, or Potassium Iodite on Liquid-Liquid Equilibrium in the System Water + 1-Butanol. **J. Chem. Eng. Data**, Safat, v.42, n.7, p. 74-77, 1997.
- BAHADUR, N.P.; SHIU, WY.; BOOCOOCK, D.G.B.; MACKAY, D. Tricaprylin-Water Partition Coefficients na Their Temperature Dependence for Selected Chlorobenzenes. **J. Chem. Eng. Data**, Safat, v.44, p. 40-43, 1999.
- BÍZEK, V.; HORÁČEK, J.; KOUSOVÁ, M.; HEYBERGER, A.; PROCHÁZKA, J. Mathematical Model of Extraction of Citric Acid with Amine. **Chem. Eng. Sci.**, Suchdol, v.47, n.6, p. 1433-1440, 1992.
- BÍZEK, V.; HORÁČEK, J.; RERICH, R.; KOUSOVÁ, M. Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids 1. Extraction of Citric Acid with 1-Octanol/n-Heptane Solutions of Trialkylamine. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Suchdol, v.31, p. 1554-1562, 1992.
- CHUMPITAZ, L. D. A.; COUTINHO, L. F.; MEIRELLES, A. J. A. Surface Tension of Fatty Acids and Triglycerides. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campinas, v.76, n.2, p. 1-4, 1999.
- CUSACK, R.W. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction. **Chem. Eng.**, New York, v.98, n.2, p. 66-76, 1991.
- CUSACK, R.W. Solve Wastewater Problems with Liquid/Liquid Extraction. **Chem. Eng. Prog.**, New York, v.92, n.4, p. 56-63, 1996.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. Livraria Ateneu Editora. Brasil. 1992.
- FENNEMA, O. **Food Chemistry**. Marcel Dekker Inc. USA. 1985.
- FINOGENOVA, T.V.; SHISHKANOVA, N.V.; ERMAKOVA, I.T.; KATAEVA, I.A. Properties of *Candida lipolytica* mutants with the modified glyoxylate cycle and their ability to produce citric and isocitric acid

II. Synthesis of Citric and Isocitric Acid by *C. lipolytica* Mutants and Peculiarities of their Enzyme Systems. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, Pushchino, v.23, n.5, p. 378-383, 1986.

- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE J.**, Berkeley, v.21, n.6, p. 1086-1099, 1975.
- GANI, R.; BRIGNOLE, E.A. Molecular Design of Solvents for Liquid Extraction Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equil.**, Bahía Blanca, v.13, p. 331-340, 1983.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection Chemistry Data Series. Frankfurt: Dechema, v. 1-2, 1977.
- GRINBERG, A.; POVIMONSKI, D.; APELBLAT, A. Liquid-Liquid Distribution in the Ternary System: Citric Acid- 2-Butanol- Water at 298,15 K. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, Beer Sheva, v.9, n.1, p. 127-135, 1991.
- HARTL, J.; MARR, R. Extraction Processes for Bioproduct Separation. **Sep. Sci. Technol.**, Graz, v.28, n.1-3, p. 805-819, 1993.
- JUANG, R.; CHANG, H. Distribution Equilibrium of Citric Acid between Aqueous Solutions and Tri-n-octylamine-Impregnated Macroporous Resins. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Taoyuan, v.34, n.4, p. 1294-1301, 1995.
- KERTES, A.S.; KING, C.J. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. **Biotechnol. Bioeng.**, Berkeley, v.28, p. 269-282, 1986.
- KING, C.J. **Separation Process** New York: McGraw-Hill, 1980. 809p.
- MACEDO, E.A.; SKOVBOG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures. **Chem. Eng. Sci.**, Porto Codex, v.45, p.875-882, 1990.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.20, p.331-339, 1981.

- MARCILLA, A.; RUÍZ, F.; OLAYA, M.M. Liquid-Liquid-solid equilibria of quaternary system water-ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25°C. **Fluid Phase Equil.**, Alicante, v.105, p.71-91, 1995.
- MITCHELL, R.J.; ARROWSMITH, A.; ASHTON, N. Mixed Solvent Systems for Recovery of Ethanol from Dilute Aqueous Solution by Liquid-Liquid Extraction **Biotechnol. Bioeng.**, Birmingham, v.30, p. 348-351, 1987.
- MONNERAT, S.M. **Desacidificação de Óleos Vegetais Através de Extração Líquido-Líquido: Determinação de Dados de Equilíbrio**. Campinas: FEA, UNICAMP, 1994. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 20-31p.
- MUNSON, C.L.; KING, C J. Factors Influencing Solvent selection for Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, Berkeley, v.23, p. 109-115, 1984.
- NASER, S.F.; FOURIER, R.L. A System for the Design of an Optimum Liquid-Liquid Extractant Molecule. **Computers Chem. Engng.**, Toledo, v.15, n.6, p. 397-414, 1991.
- PROCHÁZKA, J.; HEYBERGER, A.; BÍZEK, V.; KOUSOVÁ, M.; VOLAUFOVÁ, E. Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids 2. Comparison of Equilibria for Lactic, Malic, and Citric Acids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Suchdol, v.33, n.6, p. 1565-1573, 1994.
- PROCHÁZKA, J.; HEYBERGER, A.; VOLAUFOVÁ, E. Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids 3. Effect of Modifiers on Citric Acid Extraction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Suchdol, v.36, n.7, p. 2799-2807, 1997.
- RANE, K.D.; SIMS, K.A. Citric Acid Production by *Candida lipolytica* Y 1095 in Cell Recycle and Fed-Batch Fermentors. **Biotechnol. Bioeng.**, Athens, v.46, n.4, p. 325-332, 1995.
- SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 622p.
- SARAVANAN, G.; SRINIVASAN, D. Liquid-Liquid Equilibria for the System

Ethyl Acetate, Acetic Acid, Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salt. **J. Chem. Eng. Data**, v.30, p. 166-172, 1985.

- SHAH, D.J.; TIWARI, K.K. Effect of Salt on the Distribution of Acetic Acid between Water and Organic Solvent. **J. Chem. Eng. Data**, Bombay, v.26, p. 375-378, 1981.
- SILVA, L.H.; COIMBRA, J.S.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, v.42, p. 398-401, 1997.
- SORENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Prediction. **Fluid Phase Equil.**, Berkeley, v.4, p. 151-163, 1980.
- STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S.G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian J. Chem. Eng.**, v.14, p. 41-52, 1997.
- TIWARI, R.D.; SHARMA, J.P. **The Determination of Carboxylic Functional Groups**. New York: Pergamon Press, 1970. 130p.
- TREYBAL, R.E. Extração em Fase Líquida. In: PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. p. 15-0—15-23.
- TREYBAL, R.E. **Mass Transfer Operation**. New York: McGraw-Hill, 1980. 784p.
- WELSH, F.W.; WILLIAMS, R.E. The Use of Vegetable Oils to Recover Compounds from Aqueous Solutions. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, Ottawa, v.46, p. 169-178, 1989.
- WENNERSTEN, R. The Extraction of Citric Acid from Fermentation Broth Using a Solution of a Ternary Amine. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, Lund, v.33B, p. 85-94, 1983.
- ZHANG, Z.; HILL, G.A. Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Water, Ethanol and Oleic Acid. **J. Chem. Eng. Data**, Saskatoon, v.36, n.4, p. 453-456, 1991.

APÊNDICE A

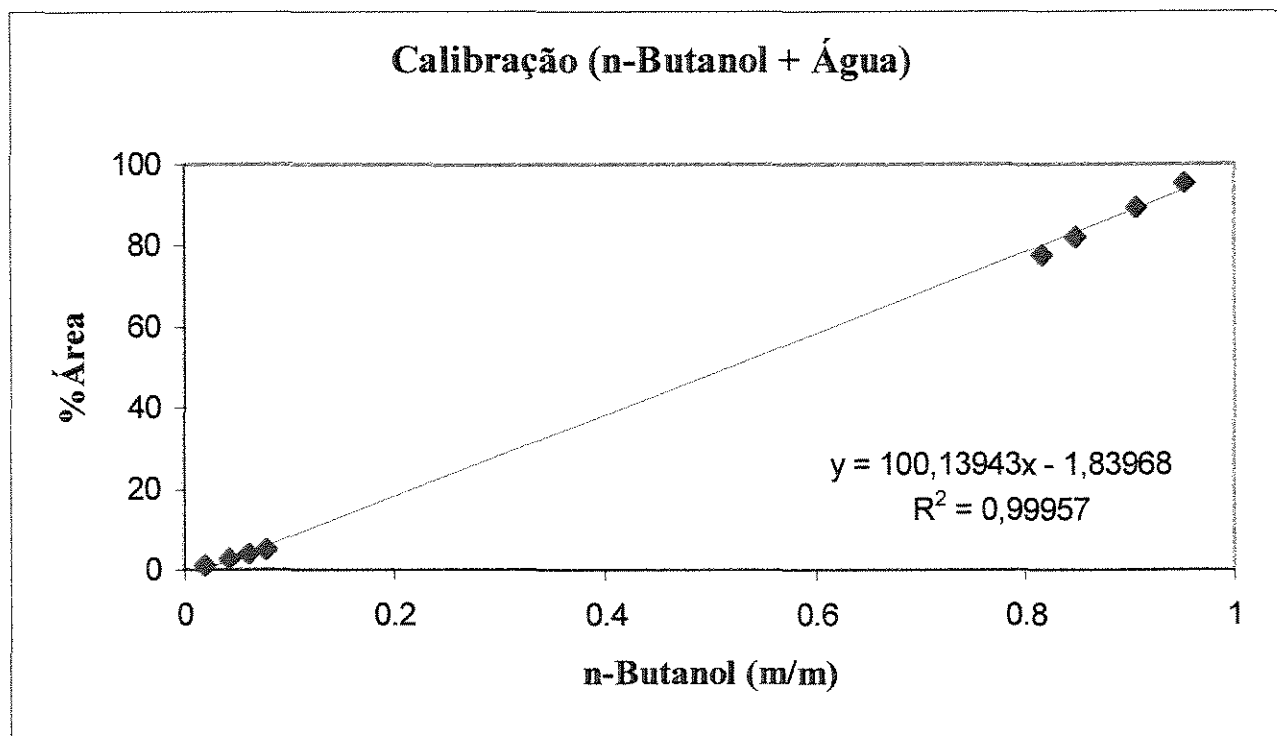


Figura A.1: Curva de calibração para n-Butanol e Água.

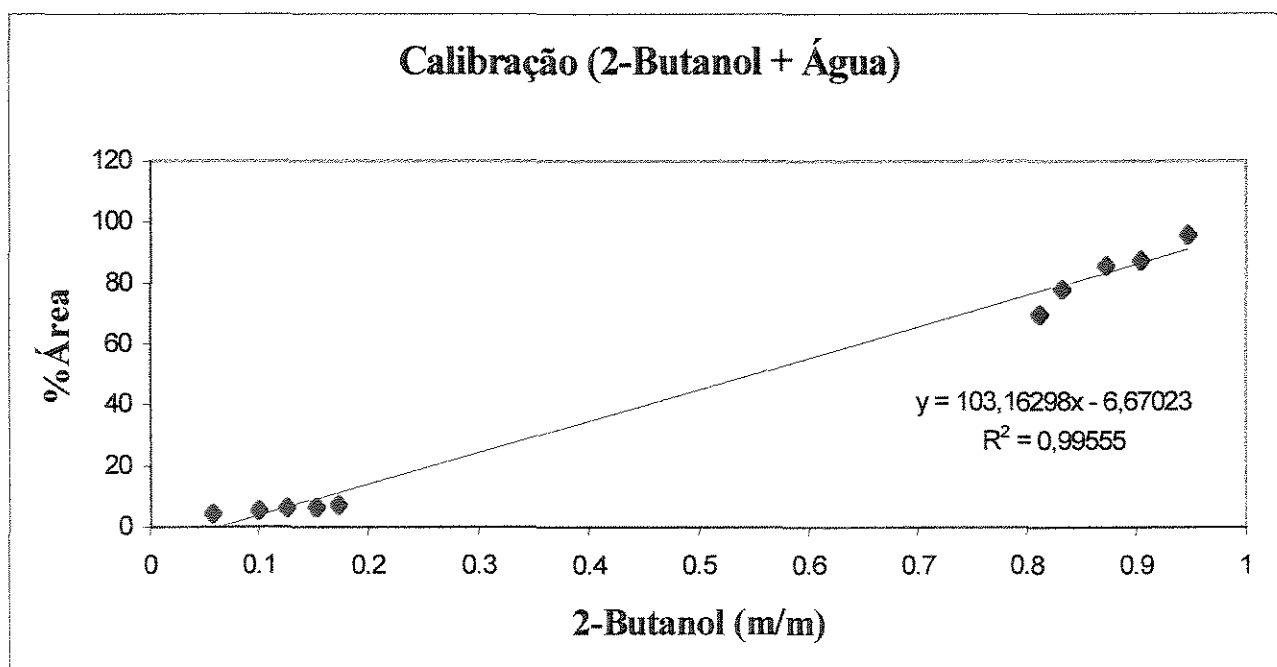


Figura A.2: Curva de calibração para 2-Butanol e Água.

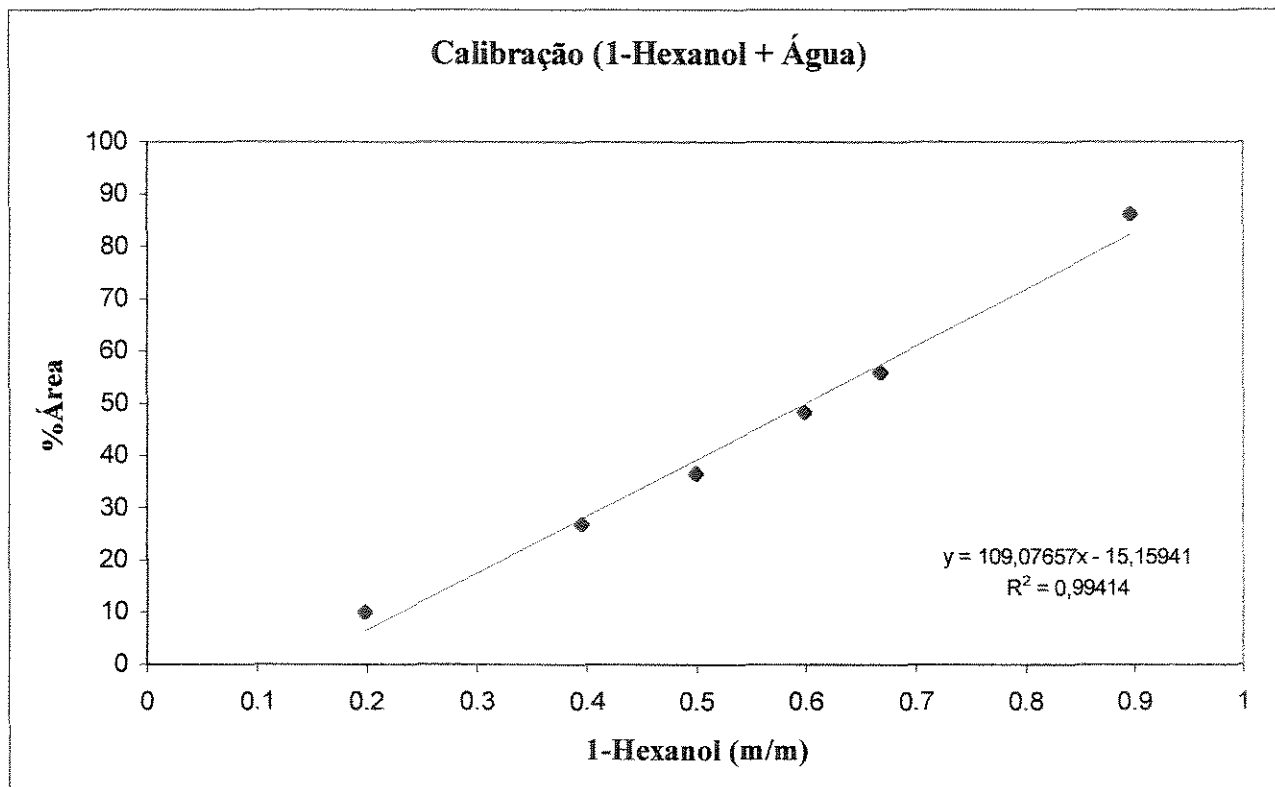


Figura A.3: Curva de calibração para 1-Hexanol e Água.